

Neue PPV-Derivate auf ungewöhnlichen Wegen

TU-Darmstadt
Fachbereich Chemie
Dipl.-Ing. Serena Kuch



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Dissertation

von Dipl.-Ing. Serena Kuch

Erstgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Zweitgutachter: PD Dr. Stefan Immel

Darmstadt 2018

Serena Kuch Neue PPV-Derivate auf ungewöhnlichen Wegen

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2019

Tag der Einreichung: 15. Oktober 2018

Tag der mündlichen Prüfung: 03. Dezember 2018

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International, <http://creativecommons.org/licenses/>

Diese Arbeit wurde am *Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie* der Technischen Universität Darmstadt im Zeitraum von August 2009 bis Dezember 2013 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. REHAHN angefertigt.

1. Inhaltsverzeichnis

1.....Inhaltsverzeichnis	iv
2.....Theoretische Hintergründe	1
2.1. Einleitung – ein historischer Abriss zur Geschichte der OLED	1
2.2. Funktionsweise einer OLED	2
2.3. Vorteile polymerer Emittmaterialien	3
2.4. Polymere als elektrolumineszierende Materialien	4
2.5. PPV-Synthesen	5
2.5.1. Schrittwachstumsreaktionen	5
2.5.2. Kettenwachstumsreaktionen	9
2.6. Der Mechanismus der GILCH-Polymerisation	12
2.6.1. Die Originalarbeit von GILCH	12
2.6.2. Defektstrukturen	13
2.6.3. Die aktuelle Sicht auf den Mechanismus der GILCH -Reaktion	16
2.6.4. Photoinitierte GILCH -Polymerisation: Wissensstand zu Beginn dieser Arbeit	21
2.6.5. Hypothetische Modellvorstellung vom Mechanismus der photoinitierten GILCH -Polymerisation	24
2.7. Aufgabenstellung und Motivation	28
3.....Mechanistische Studien der photoinitierten GILCH -Polymerisation	30
3.1. Einleitung	30
3.2. Monomerauswahl und Monomersynthese	30
3.3. Initiierungsschritt der photoinduzierten GILCH -Reaktion	32
3.4. Hochmolekulare PPVs durch photoinitierte GILCH -Polymerisation	34
3.5. Defekt-reduzierte PPVs durch Photoinitiation	35
3.6. Defekt-reduziertes EHO-PPV: Performance im Device	39
3.7. Korrelation zwischen Bestrahlungszeit und mittlerem Molekulargewicht	41
3.8. Photopolymerisation zum Precursorpolymeren PPBr	47
3.9. Lichtunterstützte Zweiteliminierung aus der PPBr-Kette	53
3.10. Bestimmung der Ausbeuten bei der photoinitierten GILCH -Polymerisation	55
3.10.1. Kalibration für die Bestimmung der Ausbeute durch UV-Vis-Spektroskopie	56
3.10.2. Probenpräparation und Vermessung per UV-Vis-Spektroskopie	58
3.10.3. Berechnung der Ausbeuten	58
3.10.4. Bestimmung der Ausbeuten bei konkreten Photo- GILCH -Polymerisationen	60
3.10.5. GILCH-Polymerisation bei tiefen Temperaturen ohne künstliche Bestrahlung	68

3.10.6. Vergleich der Ausbeuten bei variablen Bestrahlungsintervallen	72
3.11. Mechanismus der photoinitierten GILCH-Polymerisation	75
4.....Photopolymerisation zu unlöslichen PPVs	79
5.....GILCH-Polymerisation von Monomeren mit nicht <i>para</i> -ständigen Brommethylgruppen	81
5.1. Einführung	81
5.2. GILCH-Polymerisation von α,α' -Dibrom- <i>m</i> -xylol	81
5.3. GILCH-Polymerisation von α,α' -Dibrom- <i>o</i> -xylol	83
5.3.1. Photoinitierte GILCH-Polymerisation von α,α' -Dibrom- <i>o</i> -xylol	89
5.4. GILCH-Polymerisation von alkoxy-substituierten α,α' -Dibrom- <i>o</i> -xylolen	89
5.4.1. Auswahl der Monomere	90
5.4.2. GILCH-Polymerisation der alkoxy-substituierten α,α' -Dibrom- <i>o</i> -xylole	93
5.4.3. Einfluss der Monomerkonzentration auf die mittleren Molmassen	101
5.4.4. Photoinitierte GILCH-Polymerisation der alkoxy-substituierten α,α' -Dibrom- <i>o</i> -xylole	101
5.5. Spektroskopische Untersuchung der „ <i>ortho</i> “-PPVs	103
5.5.1. UV-Vis- und Fluoreszenzspektren	103
5.6. OLEDs aus PoPV: Eigenschaften und Performance	107
6.....Zusammenfassung	111
7.....Experimenteller Teil	114
7.1. Lösungsmittel und Chemikalien	114
7.2. Analytische Charakterisierungsmethoden	114
7.3. Synthesen	115
7.3.1. Synthese von 1,4-Bis(2-ethylhexoxy)benzol 55	115
7.3.2. Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol 50	116
7.3.3. 1-Methoxy-4-propoxybenzol 62	116
7.3.4. 1,4-Bis(brommethyl)-2-methoxy-5-propoxybenzol 63	117
7.3.5. Synthese von 1,4-Didecoxy-2,3-dimethylbenzol 71	118
7.3.6. Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-didecoxybenzol 72	119
7.3.7. Synthese von 1,4-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-2,3-dimethylbenzol 73	120
7.3.8. Synthese von 2,3-Bis(brommethyl)-1,4-bis(2-ethylhexoxy)benzol 74	121
7.3.9. AAV: 1,2-Di(2-ethylhexyloxy)benzol 76	121
7.3.10. Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol 77	122
7.3.11. Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-dimethoxybenzol 80	123
7.3.12. Synthese von 1,3-Bis(<i>tert</i> -butoxymethyl)benzol 65	123

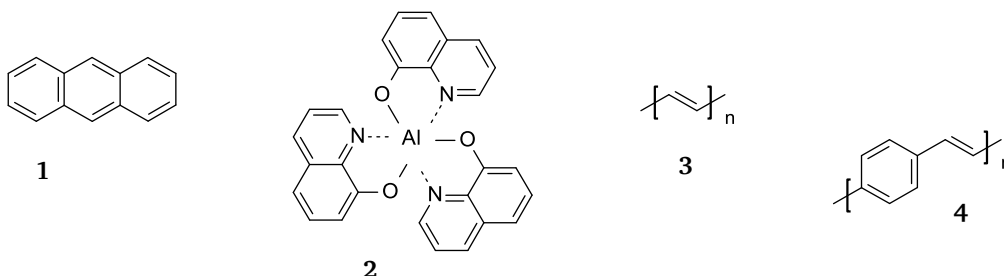
7.3.13. AAV: Photopolymerisation	124
7.3.14. Polymerisation von α,α' -Dibrom- <i>o</i> -xylol 66	127
7.3.15. Polymerisation von 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-didecoxybenzol 72	128
7.3.16. Polymerisation von 2,3-Bis(brommethyl)-1,4-bis(2-ethylhexoxy)benzol 74	128
7.3.17. Polymerisation von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol 77	129
7.3.18. Polymerisation von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-dimethoxybenzol 80	129
8.....Abkürzungsverzeichnis	131
9.....Literaturverzeichnis	133

2. Theoretische Hintergründe

2.1. Einleitung – ein historischer Abriss zur Geschichte der OLED

Elektrolumineszenz tritt bei zahlreichen halbleitenden Werkstoffen auf. Diese werden durch Ladungsinjektion bei Anlegen einer hinreichend hohen Spannung elektrisch leitfähig. Werden in das Material aus einer der Elektroden - der Kathode - Elektronen und auf der gegenüber liegenden Elektrode - der Anode - Elektronenfehlstellen (sog. „Löcher“) injiziert, kann es unter bestimmten Randbedingungen Licht emittieren.¹ Dieses Phänomen wird seit vielen Jahren in der LED-Technik genutzt. Für organische Materialien wurde Elektrolumineszenz erstmals 1963 von POPE publiziert: Er beschrieb die Elektrolumineszenz von Anthracen-Kristallen **1** (Schema 2.1.1).² Bei der Notwendigkeit einer Betriebsspannung von mehreren hundert Volt war jedoch zu diesem Zeitpunkt an eine praktische Anwendung noch nicht zu denken. Erst der Gruppe um TANG *et al.* gelang es 1987, eine organische Leuchtdiode (OLED) herzustellen, deren Betriebsspannung auf unter 10 V herabgesetzt werden konnte. Dies wurde durch den Einsatz einer Doppelschicht bestehend aus zwei unterschiedlichen Materialien realisiert. Als Elektronentransportschicht wurde der Chelat-Komplex Tris-8-hydroxychinolin-aluminium(III) (Alq_3) **2** verwendet. Die Lochtransportschicht hingegen bestand aus einem aromatischen Diamin (Schema 2.1.1).³

Elektrische Leitfähigkeit an makromolekularen Verbindungen wurde erstmals von HEEGER, McDIAMID und SHIRAKAWA Ende der 1970er Jahre publiziert. Es gelang ihnen, Polyacetylen **3** durch gezielte Dotierung mit Halogenen elektrisch leitfähig zu machen.^{4,5} Für diese bahnbrechenden Erkenntnisse wurden sie im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis geehrt. BURROUGHES *et al.* beschrieben schließlich in einer 1990 veröffentlichten Arbeit, dass das konjugierte Polymere Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV) **4** bei Anlegen einer Spannung Elektrolumineszenz zeigt. Sie verbauten es unter anderem erfolgreich als emittierende Schicht in einer OLED.⁶



Schema 2.1.1: Verschiedene halbleitende bzw. elektrisch leitfähige organische Materialien: Anthracen **1**, Tris-8-hydroxychinolin-aluminium(III) (Alq_3) **2**, und Poly(*p*-phenylenvinyl) (PPV) **4** zeigen Elektrolumineszenz, Polyacetylen **3** ist nach Dotierung elektrisch leitfähig

2.2. Funktionsweise einer OLED

Der einfachste Aufbau eines OLED-Devices ist durch die so genannte SL-OLED (*single layer organic light emitting diode*) repräsentiert. Diese besteht aus einer Anode, dem halbleitenden Emittiermaterial und einer Kathode (Abb. 2.2.1).^{7,8} Als Anodenmaterial hat sich die Verwendung von ITO (*indium-tin-oxide*) bewährt.^{1,7,8} Es weist zum einen eine hohe Austrittsarbeit auf und lässt zum anderen über 90% des sichtbaren Lichtes passieren. Dadurch können nahezu alle emittierten Quanten tatsächlich als Licht aus dem Bauteil ausgekoppelt werden. Die Kathode besteht meistens aus Metallen, wie z.B. Calcium oder Barium - aus der Gruppe der Erdalkalimetalle - oder auch Aluminium. Sie eignen sich für diese Anwendung, da sie niedrige Elektronenaustrittsarbeiten zeigen.⁷

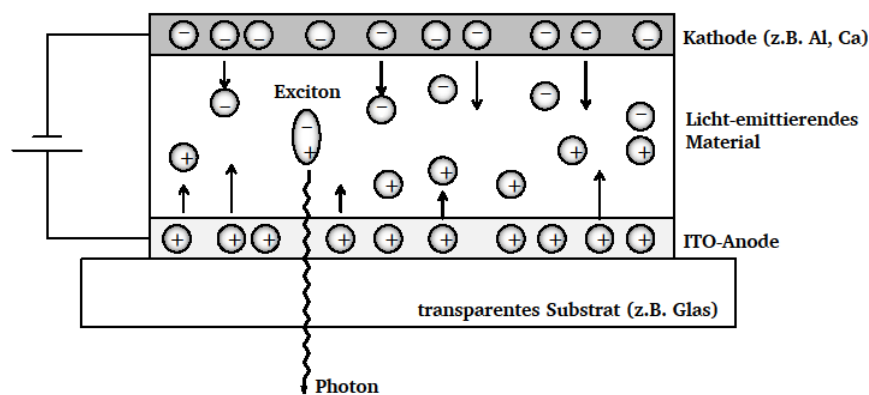


Abb. 2.2.1: Schematischer Aufbau einer Einschicht-OLED (SL-OLED)

Um eine Ladungsinjektion in die Halbleiterschicht an den Elektroden zu gewährleisten, müssen die Energien der HOMOs und LUMOs des Emitters zu den Austrittsarbeiten des Anoden- und Kathodenmaterials passen. Für eine verbesserte Lochinjektion auf Seiten der Anode hat es sich bei Polymer-basierten OLEDs bewährt, eine Schicht aus PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethyldioxythiophen)/Polystyrolsulfonsäure) auf die ITO-Schicht aufzubringen.⁹⁻¹¹ Neben dem Effekt einer verbesserten Lochleitung hat das PEDOT/PSS außerdem die Funktion, Unebenheiten der Oberfläche der ITO-Schicht zu glätten und eine Reaktion des Emitters mit der Anode zu verhindern. Wird an eine OLED nun eine Spannung angelegt, so werden an der Kathode Elektronen in das LUMO des Halbleiters injiziert. An der Anode hingegen werden Elektronen aus dem HOMO abstrahiert. Dadurch werden Radikalkationen, die sogenannten Löcher, generiert. Beide Ladungsträger wandern in entgegengesetzter Richtung durch die halbleitende Schicht des Devices, innerhalb derer sie zu Elektronen-Loch-Paaren, den sogenannten Excitonen, rekombinieren können.¹² Bei einem Exciton handelt es sich um einen angeregten elektronischen Zustand, der entweder wieder dissoziieren oder zerfallen kann. Der Zerfall wiederum erfolgt entweder strahlungslos oder unter Aussendung eines

Lichtquants. Findet letzteres statt, kann die emittierte Strahlung als sichtbares Licht aus dem Bauteil ausgekoppelt werden.

Seit der Entdeckung der OLED wird in deren Weiterentwicklung viel Forschungsarbeit investiert, da diese Technologie wichtige Vorteile z.B. gegenüber herkömmlicher Bildschirmtechnik aufweist. OLEDs können als sehr dünne Schichten ausgestaltet werden. Daher eignen sie sich unter anderem dafür, Hohlkathodenstrahler zu ersetzen, die sehr viel Platz einnehmen. Sie sind selbstleuchtend, wodurch sich im Gegensatz zu LCD-Bildschirmen eine Hintergrundbeleuchtung erübrigt. Nicht zuletzt aus diesem Grund können sich OLEDs unter bestimmten Randbedingungen als Energie-effizienter erweisen als die LC-Displays. Gegenüber der LCD-Technik hat die OLED den weiteren erheblichen Vorteil, dass Bildschirme und Displays produziert werden können, deren Bildeindruck vom Betrachtungswinkel nahezu unabhängig ist. Durch geschickte Kombination der Farben des von den emittierenden Materialien entsandten Lichtes erübrigt sich zudem die Verwendung von Farbfiltern. Dies bedeutet, dass OLEDs sparsamer betrieben werden können, da hinsichtlich Farbe und Helligkeit nur das Licht erzeugt werden muss, das wirklich gebraucht wird.

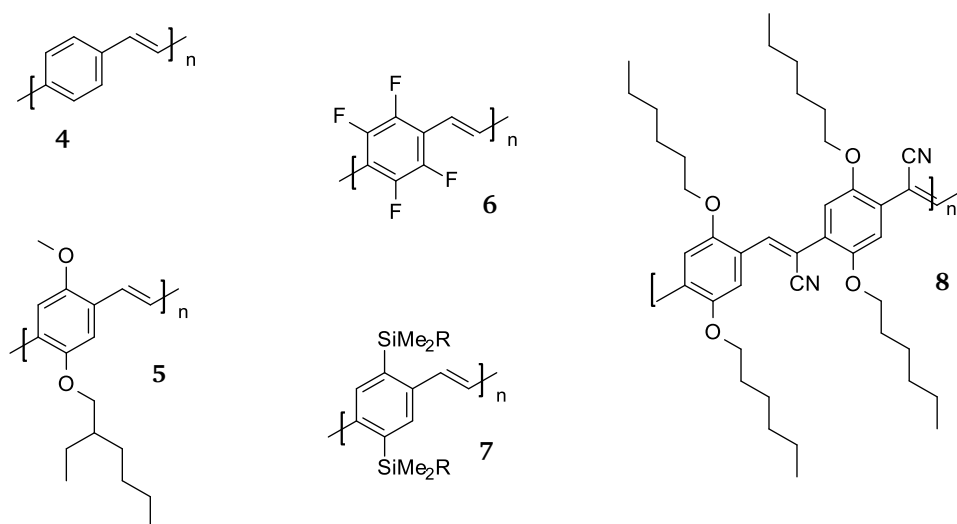
2.3. Vorteile polymerer Emittermaterialien

Seit der Entdeckung von Elektrolumineszenz bei organischen Substanzen wurde eine Vielzahl dazu befähigter Materialien entwickelt. So finden niedermolekulare organische Verbindungen bereits Verwendung in kommerziell erhältlichen Displays. Die Aufbringung als sehr dünne Schicht in einem Bauteil macht für diese sogenannten *small molecules* Sublimation oder Aufdampfen notwendig. Das bringt den Vorteil mit sich, dass die Stoffe einen sehr hohen Reinheitsgrad aufweisen, was für Effizienz und Lebensdauer eines OLED-Devices signifikant wichtig ist. Nachteilig ist jedoch, dass für die Applikation der Materialien ein aufwändiger und kostspieliger apparativer Aufbau erforderlich ist. Außerdem ist durch diese Technik die Produktion von großflächigen Bildschirmen oder Leuchtflächen schwierig.

Die Verwendung von polymerbasierten elektrolumineszierenden Materialien hat hinsichtlich Fertigungstechnik und Produktvielfalt deutliche Vorteile. Durch gezielte Einbringung von löslichkeitsvermittelnden Seitengruppen lassen sich geeignete Polymerstrukturen aus Lösung durch beispielsweise Spin-coating auf ein Substrat (Elektrode) aufbringen. Ebenso wird die Generierung von großflächigen Schichten durch z.B. Rakeln oder durch Druckprozesse möglich. Während des der Verarbeitung nachfolgenden Verdampfens des Lösungsmittels können die einzelnen Polymerketten miteinander verschlaufen und verhaken, wobei sich trotz sehr geringer Schichtdicke (typisch <100 nm) mechanisch sehr stabile Polymerfilme bilden. Hierdurch wird die Produktion von sehr dünnen, leichten und sogar flexiblen Displays möglich.^{13,14} Hinzu kommt der wichtige Aspekt, dass die Prozessierbarkeit aus Lösung eine vergleichsweise kostengünstige Technik darstellt. Die Vorteile, die

2.4. Polymere als elektrolumineszierende Materialien

In der Literatur wird eine Vielzahl verschiedener polymerer Emittermaterialien beschrieben. Diese lassen sich grundsätzlich in drei große Gruppen einteilen. An erster Stelle sind die Poly(*p*-phenylenvinylene) und verwandte Polymerstrukturen zu nennen.^{6,12,15,16} Die zweite Substanzklasse wird durch die Polyarylene repräsentiert. Hierzu zählen beispielsweise Poly(*p*-phenylene)¹⁷⁻¹⁹, Poly(9,9-dialkylfluorene) (PDAFs)²⁰⁻²² und Polythiophene^{23,24}. Die Polythiophene sind dabei eine Untergruppe der sehr zahl- und variantenreichen Polyheterorarylene. Sowohl Poly(*p*-phenylene) als auch Poly(9,9-dialkylfluorene) fluoreszieren im blauen Bereich des sichtbaren elektromagnetischen Spektrums. Verglichen miteinander zeigen Poly(9,9-dialkylfluorene) recht hohe Lumineszenzquantenausbeuten. Daher wurde gerade deren Untersuchung und Verbesserung in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit gewidmet.^{12,20-22} In der dritten großen Gruppe fluoreszierender polymerer Materialien werden alle diejenigen Makromoleküle zusammengefasst, die nicht in eine der beiden bereits genannten Kategorien eingeordnet werden können. Hierzu zählen beispielsweise Dendrimere oder Polymere mit lumineszierenden Seitenketten.¹²



Schema 2.4.1: Ausgewählte Beispiele von PPVs mit diversen Seitenketten

In den letzten fast drei Jahrzehnten haben sich vor allem Poly(*p*-phenylenvinylene) als eine überaus vielversprechende Substanzklasse herausgestellt. Seit Entdeckung der Möglichkeit von Elektrolumineszenz bei diesen Polymeren wurde eine Vielzahl an PPVs mit einer großen Varietät an

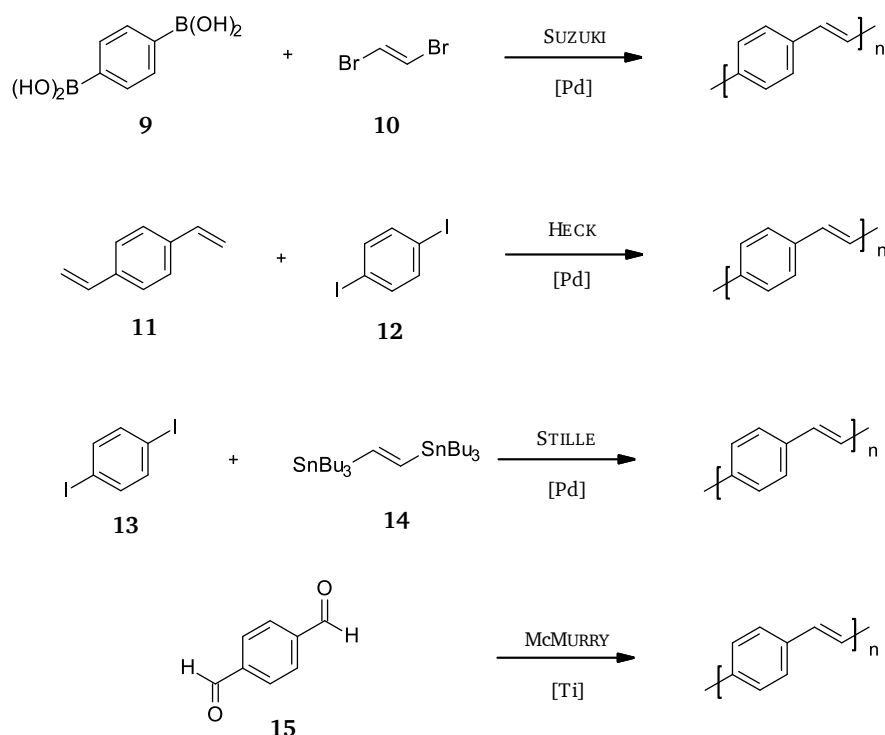
Substituenten kreiert und deren Performance in OLED-Devices untersucht. Dabei stand besonders im Vordergrund, nach Wegen zu suchen, die Emissionswellenlänge der Elektrolumineszenzen gezielt auf gewünschte Farben einzustellen. Gleichsam wurde die Erhöhung der Lebensdauern fokussiert.

Der einfachste Vertreter der PPVs ist das unsubstituierte PPV **4**, das Photo- und Elektrolumineszenz im gelb-grünen Bereich des elektromagnetischen Spektrums zeigt (Schema 2.4.1).⁶ Aufgrund seines vergleichsweise steifen Polymer-Rückgrates kann es, nachdem es einmal fertig synthetisiert wurde, nicht mehr gelöst, aufgeschmolzen und formgebend verarbeitet werden. Durch das Einführen löslichkeitsvermittelnder Seitengruppen an die Aromaten der Polymerkette kann das PPV jedoch wieder in gängigen Lösungsmitteln löslich gemacht werden. Die lateral gebundenen Gruppen haben zusätzlich einen signifikanten Effekt auf die Emissionswellenlänge des PPVs sowie auch die Lumineszenzquantenausbeute. So erfährt die Lumineszenz von PPV **5**, das mit zwei Alkoxygruppen in *para*-Position am Aromaten versehen ist, einen bathochromen Shift bis hin nach rot.¹⁵ Durch die gezielte Einführung solcher Seitengruppen kann somit die Emissionswellenlänge des resultierenden Polymeren in weiten Bereichen gewissermaßen durchgestimmt werden. Dadurch hat sich die Substanzklasse der PPVs für OLED-Anwendungen als äußerst vielseitig herausgestellt: Während Alkoxygruppen am Aromaten rot emittierende PPVs ergeben^{15,25}, kann etwa durch vierfache Fluorierung der Phenyleneinheiten (**6**) eine blau-grüne Emission erzielt werden^{12,26}. Bis-Silyl-substituierte PPVs **7** zeigen dagegen eine Lumineszenz im grünen Bereich.²⁷ Auch durch Anheften funktionaler Gruppen an die Vinyleneinheiten können die Eigenschaften dieser elektrolumineszierenden Polymeren weiter variiert werden.¹² So haben beispielsweise die Cyanogruppen im PPV **8** einen positiven Einfluss auf die Effizienz der Elektrolumineszenz. Zusätzlich senken sie sowohl die Energien des HOMOs als auch des LUMOs ab. Dadurch erfährt die Fluoreszenz im Vergleich zu nur an den Aromaten dialkoxysubstituierten PPVs eine hypsochrome Verschiebung.^{12,28} Bereits durch diese wenigen aufgeführten Beispiele wird deutlich, dass die Verwendung von PPVs als elektrolumineszierende konjugierte Polymere eine große Bandbreite an Variationen und Anpassungen zulässt. Das macht sie für die Anwendung in elektronischen Bauteilen äußerst attraktiv.

2.5. PPV-Synthesen

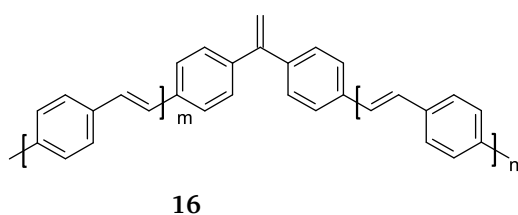
2.5.1. Schrittwachstumsreaktionen

Es steht eine große Vielzahl von verschiedenen Synthesestrategien zur Verfügung, um Poly(*p*-phenylenvinylene) (PPVs) zu gewinnen. Im Folgenden werden die wichtigsten davon kurz erläutert. Eine zielführende und variable Methodik zur PPV-Synthese stellen die so genannten Schrittwachstumsreaktionen dar. Darunter zählen die hier zuerst besprochenen Übergangsmetall-vermittelten Routen.



Schema 2.5.1.1: Metallvermittelte Stufenreaktionen zur Gewinnung von PPV: SUZUKI-Kupplung, HECK-Reaktion, STILLE- Kupplung und McMURRY-Reaktion

In einer SUKZUKI-Kupplungsreaktion können beispielsweise 1,4-Benzoldiboronsäurederivate mit *trans*-1,2-Dibromethen Palladium-katalysiert zu PPVs polykondensiert werden (Schema 2.5.1.1).²⁹ Unter Verwendung spezieller Katalysatoren ist es auch möglich, ausschließlich *cis*-konfigurierte PPVs zu erhalten.^{30,31} Bei der ebenfalls Palladium-vermittelten Poly-HECK-Reaktion werden dagegen beispielsweise 1,4-Divinylbenzolderivate mit 1,4-Iodobenzolen gekuppelt.^{32,33} Gerade die PPVs, die durch die HECK-Reaktion erhalten werden, weisen allerdings in einem erheblichen Maße eine charakteristische Defektstruktur auf, den sogenannten Exomethylen-Defekt. Er entsteht durch 1,1-Verknüpfung der Vinylgruppen im Zuge des Katalysezyklus (Schema 2.5.1.2).^{34,35} Diese Defektstruktur unterbricht nach heutigem Kenntnisstand das konjugierte π -System des Polymer-Rückgrats sehr weitgehend und hat nachweislich einen negativen Einfluss auf die Absorptions- und Lumineszenzeigenschaften der erhaltenen fluoreszierenden Polymere.³⁶

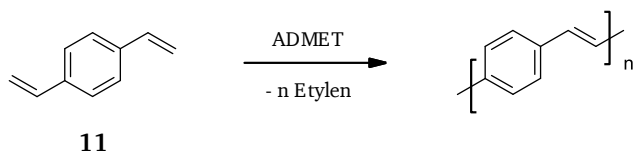


Schema 2.5.1.2: Exomethylendefekt: typische Struktureinheit, wie sie als Defekt bei einer Poly-HECK-Reaktion auftritt

In der Literatur wird desweiteren beschrieben, dass mittels der STILLE-Kupplung PPVs durch Reaktion von substituierten 1,4-Iodbenzolen mit *trans*-1,2-Bis(tributylstannyl)ethen synthetisiert werden können.³⁷ Zuletzt sei noch die McMURRY-Reaktion erwähnt, welche die Polymerisation von Terephthalaldehyden unter der Verwendung von niedervalentem Titan ermöglicht.^{38,39}

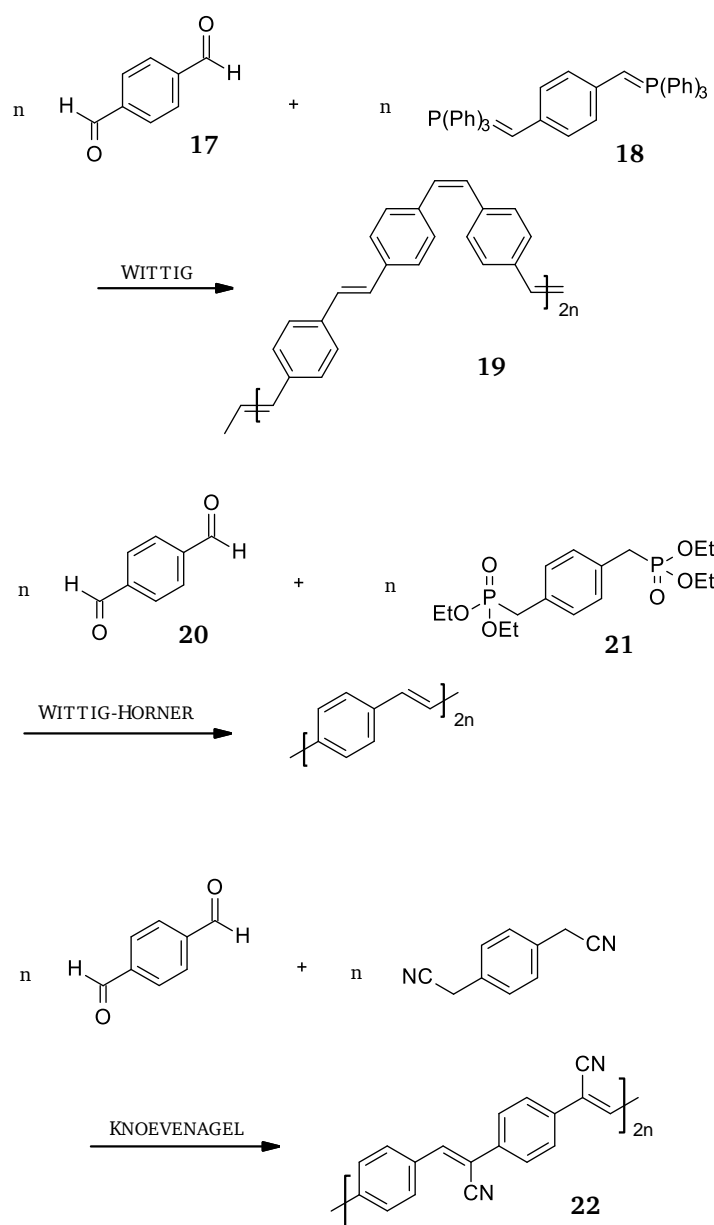
Alle diese Übergangsmetall-vermittelten Schrittwachstumsrouten haben den gemeinsamen Nachteil, dass sich die quantitative Entfernung der Katalysatorreste als kaum bzw. nur mit sehr großen Materialverlusten realisierbar herausstellt. Im Hinblick auf die Effizienz und Lebensdauer einer OLED ist die hervorragende Reinheit jedoch von essentieller Bedeutung. Zusätzlich ist problematisch, dass aufgrund des Stufenwachstumsprozesses selten sehr hochmolekulare PPVs erhalten werden können. Dadurch bleiben gute Filmbildungseigenschaften aus, die jedoch gerade für den langzeitstabilen Gebrauch als emittierende Schicht im Device unerlässlich sind.

Als weiterer Stufenwachstumsprozess, mit dem PPVs gewonnen werden können, sei hier die so genannte ADMET (Acyclic Diene Methatesis Polymerisation) erwähnt (Schema 2.5.1.3).^{40,41} In einigen Fällen kann durch die ADMET sogar sehr hochmolekulares PPV erhalten ($P_n > 330$) werden.⁴² Damit kann das Problem der soeben beschriebenen mangelnden Filmbildungseigenschaften gelöst werden. Da die ADMET jedoch ebenfalls Übergangsmetallkatalyse erfordert, ist die Abtrennung der Katalysatorreste auch hier ein Thema.



Schema 2.5.1.3: ADMET zur Darstellung von PPVs

Die für die Metallkatalyse typischen Probleme durch Katalysatorreste können umgangen werden, wenn beispielsweise die WITTIG-Reaktion angewandt wird, um PPVs zu generieren (Schema 2.5.1.4).^{43,44} Hierbei stellt sich jedoch neben durchgängig zu geringen Polymerisationsgraden vor allem der große Anteil an *cis*-konfigurierten Vinyleneinheiten **19** als problematisch heraus. Diesen wird ein negativer Einfluss auf die Performance hieraus hergestellter OLED nachgesagt. Gründe hierfür könnten eine veränderte Konjugationslänge wie auch eine stärkere Knäuelung des Polymerrückgrates sein.



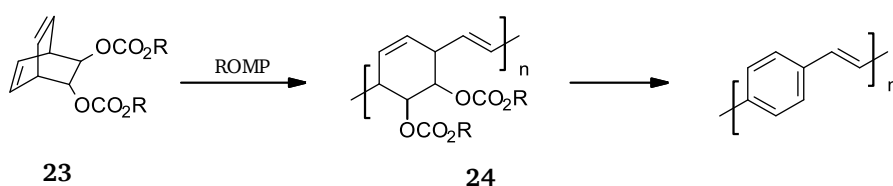
Schema 2.5.1.4: PPV-Synthesen durch nicht metallvermittelte Schrittwachstumsreaktionen: WITTIG-Reaktion, WITTIG-HORNER-Reaktion und die KNOEVENAGEL-Kondensation

Als Modifikation der klassischen WITTIG-Reaktion eröffnet die WITTIG-HORNER-Variante die Möglichkeit, ausschließlich *trans*-konfiguriertes PPV zu gewinnen.⁴⁵ Im Gegensatz zur WITTIG-Reaktion werden hier anstelle von Triphenylphosphanen **18** Xylol-bis(diethylphosphonat)-Derivate **21** mit Terephthalaldehyden **20** umgesetzt.⁴⁵⁻⁴⁷ Die KNOEVENAGEL-Reaktion⁴⁸⁻⁵⁰ hingegen bietet eine hervorragende Möglichkeit, PPVs mit elektronenziehenden Cyanogruppen **22** zu synthetisieren, welche beispielweise in der Lage sind, die Effizienz eines Bauteiles zu steigern.²⁸ Sowohl die WITTIG-HORNER- als auch die KNOEVENAGEL-Reaktion eignen sich zudem für die Gewinnung von streng alternierenden PPVs.

Wie bereits erwähnt, erfordern die soeben beschriebenen Synthesewege keine Metallkatalyse, wodurch sich keine Nachteile durch in den Polymeren verbleibende Metallreste ergeben. Jedoch stellen erneut die relativ geringen Polymerisationsgrade den limitierenden Faktor dar. Aufgrund der geringen Molmassen befinden sich zudem prozentual sehr viele Endgruppen im fluoreszierenden Material, welche - man vermutet aufgrund von Fallenphänomenen - die Performance einer OLED signifikant negativ beeinflussen können. Hinzu kommt, dass durch die relativ kurzen Ketten eine intensive Verschlaufung der Ketten nicht möglich ist. Dadurch wird die für die Funktionsschicht unabdingbare Filmstabilität herabgesetzt. Die Generierung von wirklich hochmolekularen und reinen PPVs macht demnach andere Synthesestrategien notwendig.

2.5.2. Kettenwachstumsreaktionen

Die zweite große Gruppe an Synthesewegen zur Darstellung von PPVs wird durch die Kettenwachstumsreaktionen repräsentiert. Zuerst sei hier die ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization) genannt, die zu den lebenden Polymerisationen gezählt wird.⁵¹⁻⁵³ Es können beispielsweise Bicyclo[2.2.2]octadien-Derivate **23** zum Precursorpolymeren **24** umgesetzt werden. Dieses wird im Anschluss durch polymeranaloge Eliminierung und Rearomatisierung in das gewünschte PPV überführt (Schema 2.5.2.1).⁵³ Die Molmassen der PPVs lassen sich durch die ROMP gezielt einstellen und es werden auch Blockcopolymere zugänglich.⁵¹ Trotz der Kettenwachstums-Charakteristik lassen sich mittels der ROMP jedoch nur PPVs mit unzureichend langen Ketten herstellen. Die daraus resultierende Problematik wurde bereits im letzten Abschnitt diskutiert. Zudem erfordert die ROMP Übergangsmetall-Katalysatoren. Dadurch ergibt sich erneut das bereits beschriebene Problem der quantitativen Abtrennung von Metallresten aus den Polymeren.

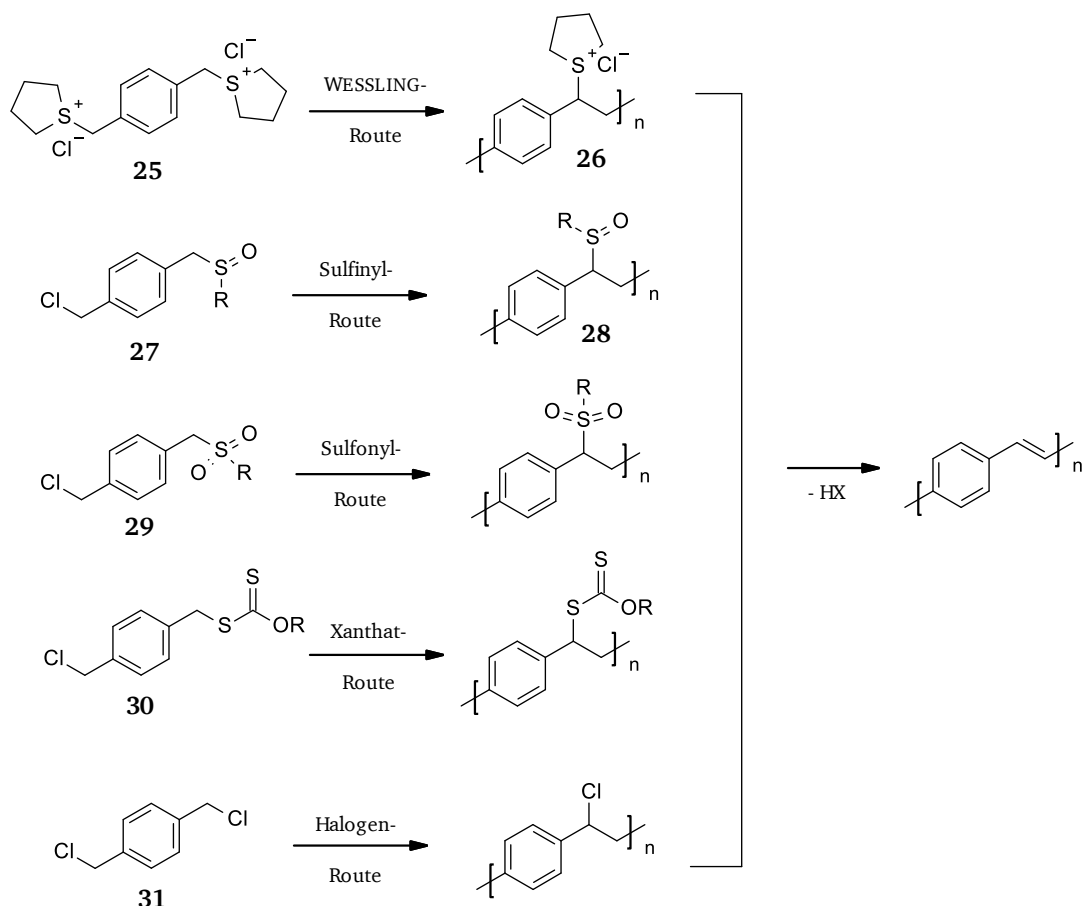


2.5.2.1: ROMP zur Darstellung von PPVs

Zur Generierung von wirklich sehr hochmolekularen PPVs stellen sich letztlich die sogenannten Precursor-Routen als besonders vielversprechend heraus. Im Gegensatz zu vielen Schrittwachstumsprozessen ist hier zusätzlich vorteilhaft, dass nur ein Monomer für die Polymerisation notwendig ist, das üblicherweise auch vergleichsweise gut zugänglich ist. Das Monomer wird durch Behandlung mit einer Base aktiviert und anschließend zum Precursorpolymeren PPX polymerisiert, das noch nicht über die Vinyleneinheiten verfügt. Ein zweiter, teils gesondert ablaufender, teils unmittelbar dem Kettenwachstum nachfolgender Reaktionsschritt ist notwendig, um das PPX entweder

durch thermische Einwirkung oder durch erneute Reaktion mit Base in das gewünschte konjugierte Zielmolekül PPV zu überführen. Vorteilhaft bei dieser Vorgehensweise ist, dass das über genügend konformationelle Freiheitsgrade verfügende PPX in gängigen Lösungsmitteln gut löslich und somit auch gut aus Lösung prozessierbar ist. Durch diese Methode können selbst als solche unlösliche PPVs in ihrer Precursorform als Schichten aufgebracht werden. Erst nach ihrer Verfilmung werden sie dann durch entsprechende Behandlung in das PPV umgewandelt.

Es stehen verschiedene Precursor-Routen zur Verfügung, die sich vor allem hinsichtlich ihrer Abgangsgruppen unterscheiden (Schema 2.5.2.2). In der WESSLING-Route, die nach ihrem Erfinder benannt ist, fungieren als Monomere Sulfoniumsalze **25**.^{54,25} Durch deren Polymerisation zum PPX wird ein Polyelektrolyt **26** erhalten, dessen Verarbeitung aus wässrigen Medien möglich ist.⁵⁵⁻⁵⁷ Ein weiterer Vorteil dieser Synthese ist, dass zur Aktivierung der Monomeren vergleichsweise einfache Basen wie Alkalihydroxide ausreichend sind.⁵⁸ Bei der Sulfinyl-Route hingegen werden Sulfoxide **27** durch Basenaktivierung zum PPX **28** umgesetzt.^{59,60} Je nach Zielstellung potentiell vorteilhaft bei dieser Methode kann gewertet werden, dass die Precursorpolymere im Gegensatz zu den Sulfoniumsalz-enthaltenden Precursoren der WESSLING-Route in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Es erweist sich jedoch einerseits als nachteilig, dass die Monomere vergleichsweise umständlich zu gewinnen sind. Andererseits erfordert die thermisch induzierte polymeranaloge Eliminierung aus den PPX-Ketten vergleichsweise hohe Temperaturen und Vakuumtechnik.⁶¹⁻⁶³ Als weiterer Precursorsyntheseweg zum PPV ist die Sulfonyl-Route zu nennen, bei der Sulfone **29** als Monomere eingesetzt werden.^{62,64,65} Desweiteren ist die Xanthat-Route bekannt^{66,67}, deren Monomerbausteine **30** entweder eine⁶⁸ oder zwei Xanthogenat-Funktionalitäten enthalten.^{69,70} Zuletzt sei die Halogenprecursor-Route genannt, bei der als Monomere α,α' -Dihalogenyloxyl-Derivate **31** fungieren.⁷¹⁻⁷⁴

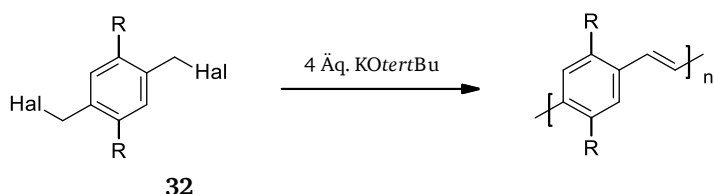


Schema 2.5.2.2: Precursor-Routen: WESSLING-, Sulfinyl-, Sulfonyl-, Xanthat- und Halogenprecursor-Route

Unter den Kettenwachstumsreaktionen haben die Precursor-Methoden durchgängig den Vorteil, dass hervorragend hohe Polymerisationsgrade erreicht werden können. Jedoch stellt es sich synthetisch als deutlicher Nachteil heraus, dass die teils bifunktionellen Monomere über mehrere Stufen teilweise recht aufwändig aufgebaut werden müssen. Desweiteren erfordern diese Routen zumeist einen zweiten Arbeitsschritt, um das eigentliche Zielpolymer PPV zu erhalten. Dabei erweist es sich zum Teil als schwierig, eine vollständige Zweiteliminierung aus dem PPX zum PPV zu gewährleisten.⁷⁵

Eine Antwort auf diese Problemstellungen scheint die sogenannte GILCH-Reaktion zu sein, die eine Variante der Halogen-Precursorroute darstellt. Bei der für die Gilch-Synthese von PPV zu wählenden Reaktionsführung wird die Base gleich zu Beginn der Reaktion im Überschuss zu den α,α' -Dihalogenxylyl-Monomeren **32** dazugegeben. Auf diese Weise wird das fertige PPV elegant *in situ* gebildet.⁷⁶⁻⁹¹ Durch diese Abwandlung der Halogen-Precursormethode ist somit nur noch einen Arbeitsschritt notwendig, um das Zielpolymer PPV zu gewinnen. Zusätzlich werden auf diesem Weg die erwünschten hohen Polymerisationsgrade erzielt. Die GILCH-Reaktion lässt außerdem eine große Bandbreite von lateral gebundenen Seitenketten zu. Das lässt sie zur Darstellung von PPVs mit definierten Absorptions- und Lumineszenzeigenschaften äußerst attraktiv erscheinen.⁹¹ Allerdings ist

aufgrund der noch während der Polymersynthese ablaufenden Zweiteliminierung aus dem PPX nur die Synthese löslicher PPV-Derivate möglich. Anderenfalls endet die Reaktion mit einem unlöslichen Feststoff, der aufgrund des zwischenzeitigen Unlöslichwerdens zumeist keine ausreichende konstitutionelle Einheitlichkeit aufweist.



Schema 2.5.2.3: Bruttoreaktionsgleichung einer GILCH-Reaktion: im Vergleich zur Halogenprecursor-Route wird die Base bereits zu Beginn der Reaktion im Überschuss zugegeben.

2.6. Der Mechanismus der GILCH-Polymerisation

Die profunde Kenntnis des Mechanismus der GILCH-Reaktion stellt die essenzielle Grundlage der vorliegenden Arbeit dar und bedarf daher der genaueren Erläuterung. Im Folgenden werden die bekannten Daten und Fakten bezüglich des mechanistischen Ablaufes dieser Reaktion dargelegt.

2.6.1. Die Originalarbeit von GILCH

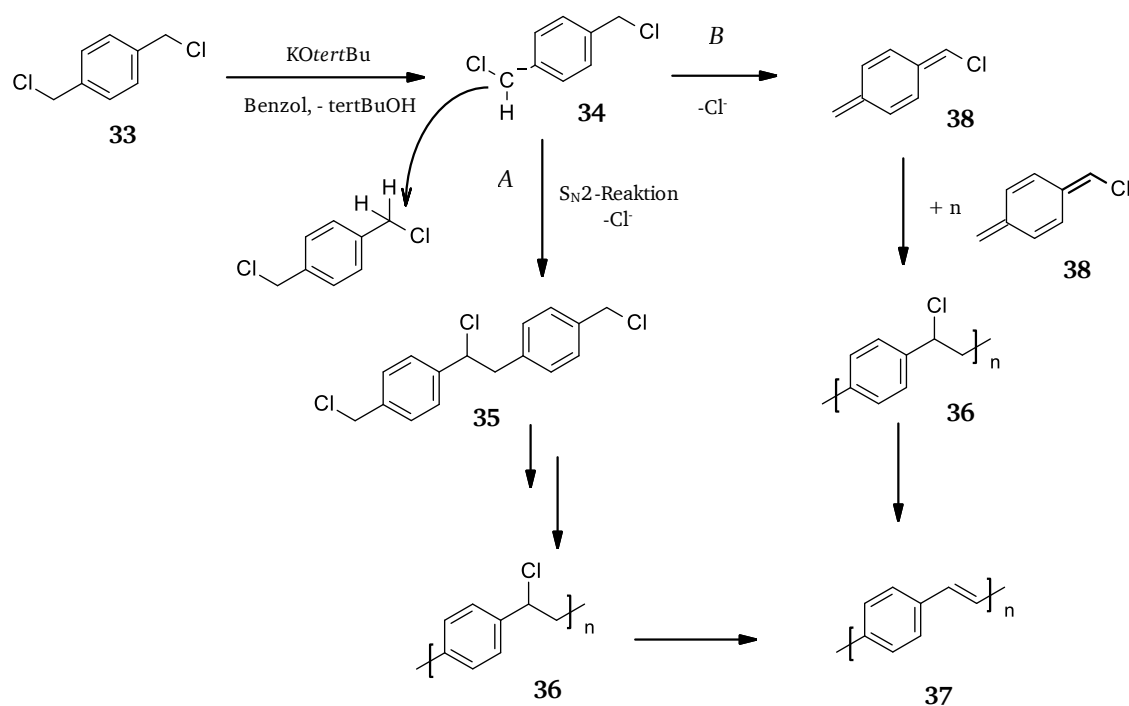
Die GILCH-Reaktion wurde erstmals in einer Veröffentlichung von GILCH und WHEELWRIGHT aus dem Jahre 1966 vorgestellt und ist nach ihrem Entdecker benannt.⁷⁶ In dieser Originalarbeit wird die Gewinnung von PPVs durch Zugabe eines Überschusses an KO_{tert}Bu zu α,α' -Dihalogen-*p*-xylolen beschrieben. Hierin unterscheidet sich die GILCH-Route von der Halogen-Precursor-Methode, bei der die Zweiteliminierung von HX aus der PPX-Precursorkette nicht durch einen Basenüberschuss *in situ* bewirkt wird, sondern einen gesonderten Arbeitsschritt erfordert.⁷⁴

Der von GILCH zuerst vorgeschlagene Mechanismus der PPV-Bildung beinhaltete eine Stufenwachstumsreaktion (Schema 2.6.1.1).⁷⁶ Nach dieser Vorstellung wird durch die Base zunächst ein Proton vom α,α' -Dichlorxylol **33** abstrahiert. Das resultierende Carbanion **34** reagiert in einer nucleophilen Substitutionsreaktion mit einem zweiten α,α' -Dichlorxylol, wodurch das Kondensat **35** entsteht. Dieser Prozess wiederholt sich stufenweise bis zur Ausbildung einer Precursor-Polymerkette **36**. Diese wird anschließend durch das überschüssige KO_{tert}Bu in einer polymeranalogen Eliminierung zum PPV **37** umgesetzt (Reaktionspfad A).

GILCH überprüfte später seine eigene Hypothese der Stufenreaktion, indem er den folgenden Testversuch vornahm: Hier verwendete er nicht, wie üblich, einen Überschuss an Base. Stattdessen

führte er eine Synthese durch, bei der er mit einem Unterschuss an Base arbeitete. Wenn seine Theorie eines Stufenprozesses zutreffend gewesen wäre, hätte er durch diese Vorgehensweise statt Polymerer nur Oligomere erhalten dürfen. Er konnte jedoch - wie bereits zuvor - ebenfalls ausschließlich sehr hochmolekulares PPV isolieren.

GILCH verwarf danach seine ursprünglichen Überlegungen und formulierte einen weiteren Mechanismus (Reaktionspfad *B*). Dabei bleibt der Auftaktschritt - die Protonenabstraktion durch die Base - erhalten. In einem zweiten Schritt eliminiert jedoch aus dem Anion **34** das Chlorid-Ion und es bildet sich die *p*-chinoide Struktur **38**. Die Entstehung des *p*-Chinodimethans kann damit als E1_{cb}-Mechanismus beschrieben werden. Eine sich anschließende Kettenwachstumsreaktion lässt aus der Vielzahl von Chinodimethanmolekülen **38** das Precursor-Polymer **36** entstehen. Im Finalschrift reagiert **36** durch Eliminierung von Chlorwasserstoff (HCl) schließlich zu PPV **37**.



Schema 2.6.1.1: Mechanismus, wie er in der Originalarbeit von GILCH beschrieben wurde.

2.6.2. Defektstrukturen

Die Anwendung der GILCH-Route zur Gewinnung von PPVs hat im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Stufenwachstumsreaktionen einen entscheidenden Vorteil: Es können sehr hochmolekulare Polymere generiert werden. Dies ist für die Filmbildungseigenschaften der applizierten PPV-Schicht unerlässlich. Durch die hohen Molekulargewichte neigen GILCH-Polymerisationsans tze sogar dazu, frühzeitig zu vergelen.⁸⁸ Diesem Effekt können lateral gebundene

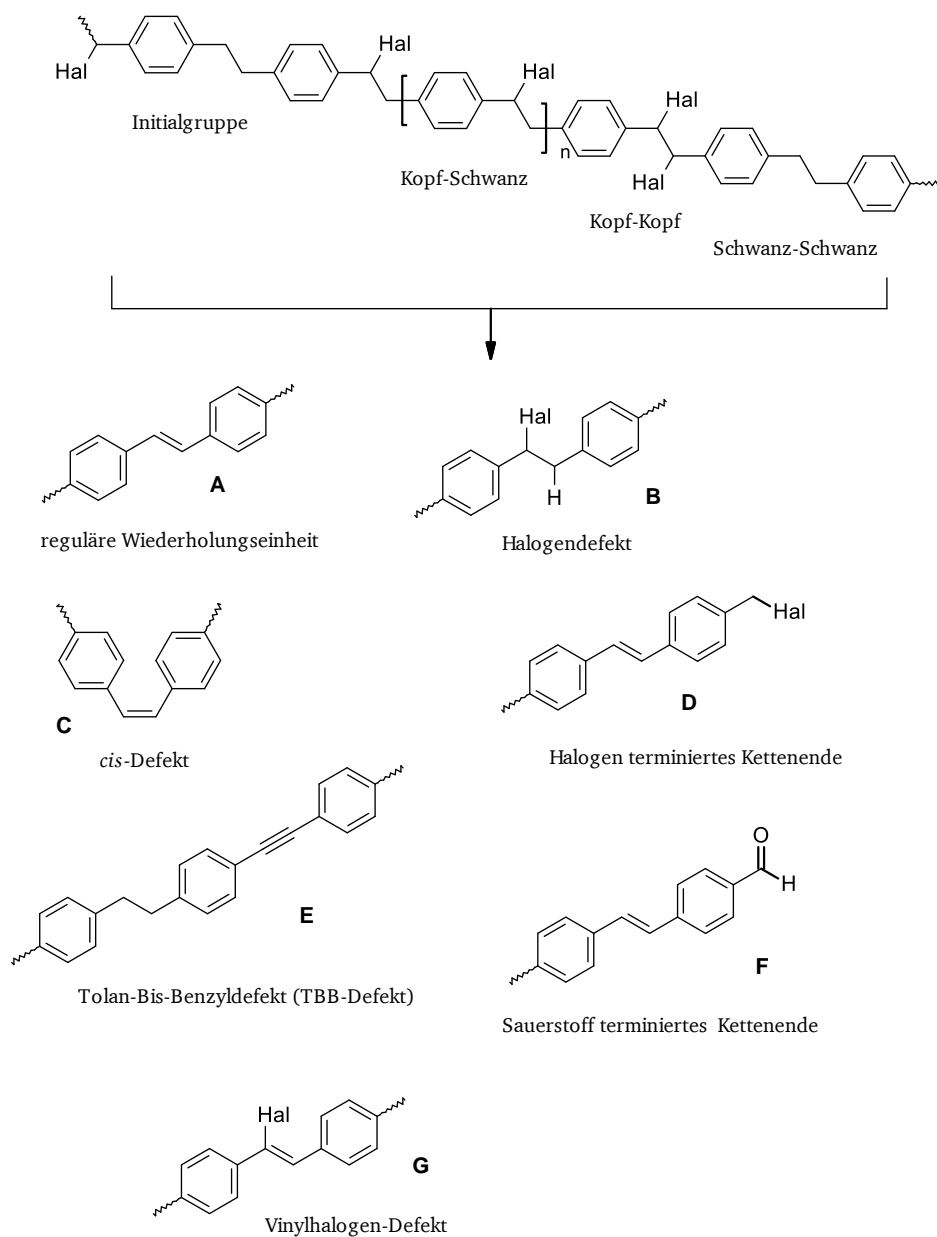
löslichkeitsvermittelnde Gruppen nur sehr begrenzt entgegenwirken. Daher ist es notwendig, die Molmassen im Hinblick auf das Unterbinden der Vergelung gezielt etwas geringer einzustellen. Es wurde herausgefunden, dass die Molmassen beispielsweise durch Zugabe von sehr geringen Mengen an Sauerstoff systematisch reguliert werden können. Dadurch werden jedoch potentiell unerwünschte Sauerstoffendgruppen erzeugt.^{87,92} Diese künstlich generierten Sauerstofffehlstellen könnten einen negativen Einfluss auf die Performance der OLEDs haben, was allerdings bis heute nicht abschließend geklärt ist.⁹²⁻⁹⁵

Bei PPVs, die mittels der GILCH-Polymerisation gewonnen werden, treten darüber hinaus einige weitere typische Defektstrukturen auf (Schema 2.6.2.1).^{84,90} Ist das PPV in einer OLED verbaut, können diese Defekte einen erheblichen Einfluss auf die Lebensdauer sowie Effizienz des Devices haben.⁸⁹ Einige dieser Defekte sollen im Folgenden thematisiert werden.

Während des üblichen Polymerisationsvorganges unter Standard-Reaktionsbedingungen kommt es nur zu etwa 95% zu den gewünschten Kopf-Schwanz-Verknüpfungen der Monomerbausteine. Durch Eliminierung von Chlor- oder Bromwasserstoff entstehen aus den resultierenden Untereinheiten die regulären *trans*-konfigurierten PPV-Wiederholungseinheiten **A**.⁹⁰ Erfolgt dagegen eine nur unvollständige Zweitelimierung aus dem Polymer-Rückgrat, so verbleibt ein Rest Halogenwasserstoff in der Kette **B**. Dieser hat eine signifikante Herabsetzung der Lebensdauer der OLEDs zur Folge, vermutlich aufgrund korrosiver Effekte der im Betrieb eliminierten Resthalogene an den Elektroden.⁸⁹ Einigen Studien zufolge sollen durch das gezielte Einbringen von *cis*-konfigurierten Vinyleneinheiten **C** hochgradig amorphe PPV-Filme entstanden sein, die verbesserte Lumineszenzausbeuten zeigen als herkömmliche PPVs. Ein entscheidender Nachteil dabei ist jedoch, dass solche *cis*-Defekte **C** die Konjugationslänge im Polymer zu verringern scheinen.⁶⁶ Daher gilt es, im Interesse der Gesamtperformance der Bauteile diesen Defekt möglichst ebenfalls zu unterbinden. Neben den regulär auftretenden halogenterminierten Kettenenden **D** können durch Gegenwart von Sauerstoff während des Polymerisationsvorganges aldehydische Strukturen **F** als Ketten-Termini auftreten. Wie bereits erwähnt, geht man davon aus, dass solche Sauerstoff enthaltenden Strukturelemente einen negativen Effekt auf die Lebensdauer eines Devices haben.⁹²⁻⁹⁵ Die vergleichsweise selten (< 5%) auftretenden, irregulären Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Verknüpfungen der Monomerbausteine schließlich sind verantwortlich für die Bildung des sogenannten Tolan-Bis-Benzyl- (TBB-) Defektes **E**.⁹⁰ Hinter diesem Strukturelement wurde längere Zeit irrtümlich die Hauptursache für die sehr geringe Lebensdauer von OLED-Bauteilen aus GILCH-PPVs vermutet. Dafür zeichnet sich, wie man heute weiß, jedoch vielmehr der Vinylhalogendefekt **G** verantwortlich, der teils als Vorstufe des TBB-Defektes zu sehen ist.⁸⁹

Aufgrund der vielen Vorteile der GILCH-Polymerisation wurde seit ihrer Entdeckung und Veröffentlichung viel Forschungsarbeit in deren mechanistische Aufklärung investiert. Dadurch

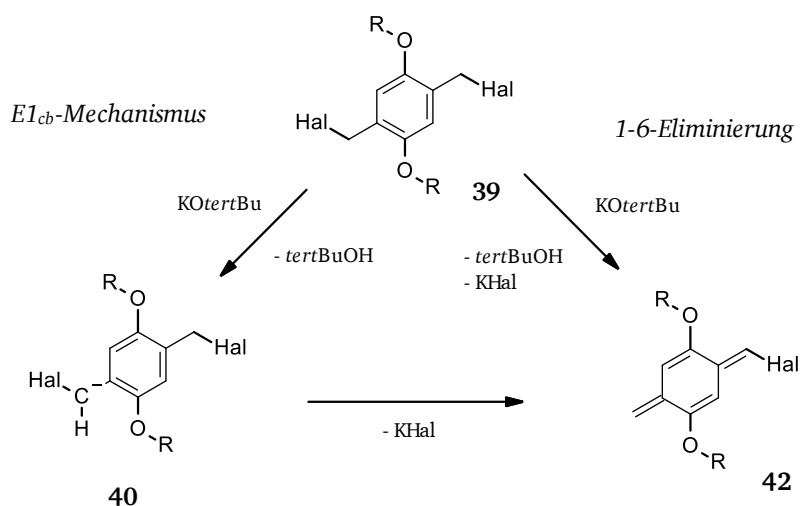
erhoffte man sich insbesondere, die Bildung der typischen Defektstrukturen zu verstehen und durch entsprechende Gegenmaßnahmen zu unterdrücken.



Schema 2.6.2.1: typische Strukturelemente, wie sie bei PPVs, die über die GILCH-Route synthetisiert werden auftreten: die reguläre *trans*-ständige Wiederholungseinheit **A**, die ca. 95 % aller Wiederholungseinheiten ausmacht, Halogendefekt **B**, der durch unvollständige polymeranalogue Eliminierung entsteht, *cis*-Defekt **C**, reguläres Halogen terminiertes Kettenende **D**, Tolan-Bis-Benzyldefekt (TBB-Defekt) **E**, Sauerstoff terminiertes Kettenende **F**, Vinylhalogen-Defekt **G**, der eine Vorstufe des TBB-Defektes ist

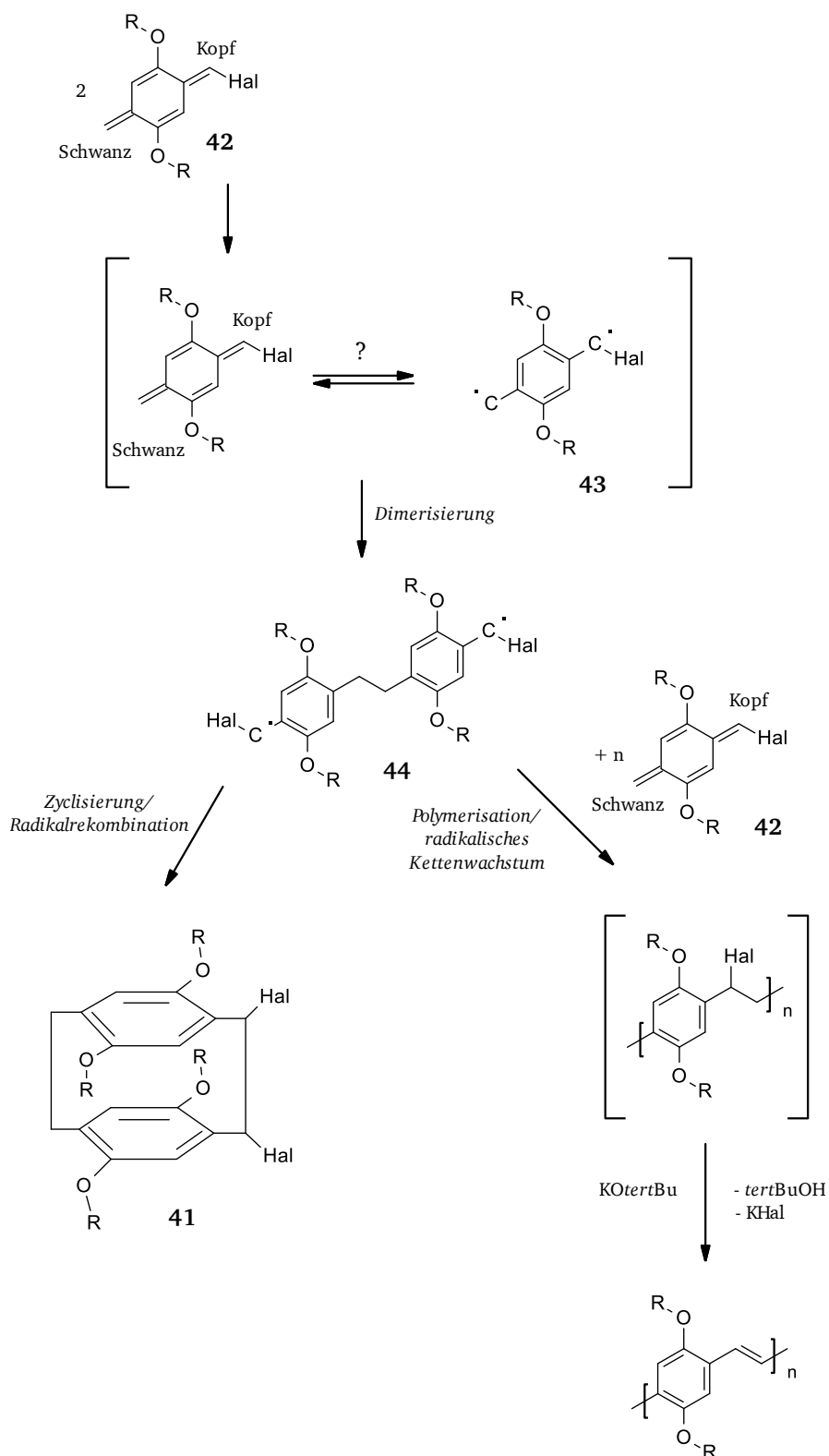
2.6.3. Die aktuelle Sicht auf den Mechanismus der GILCH-Reaktion

Bereits GILCH selbst konnte widerlegen, dass es sich bei der nach ihm benannten GILCH-Polymerisation um einen Stufenwachstumsprozess handelt. Bis in die jüngste Vergangenheit hinein wurde jedoch in der Literatur diskutiert, ob es sich um ein anionisches oder ein radikalisches Kettenwachstum handelt.⁹⁶⁻¹⁰⁰ Das Vorherrschen eines anionischen Wachstumsprozesses hätte zur Voraussetzung, dass sich im Reaktionsgemisch unter den Bedingungen hinreichend lange lebensfähige Carbanionen bilden müssen.⁹⁶ Dies kann nur durch eine baseninduzierte E1_{cb}-Eliminierung aus dem Monomeren **39** möglich sein, woraus das negativ geladene Ion **40** resultieren würde (Schema 2.6.3.1). Die Neben- und Abspaltprodukte der GILCH-Polymerisation sind bekanntlich neben anderen Halogenwasserstoff sowie diverse [2,2]-*p*-Cyclophane.⁸¹ Die Anwesenheit einer carbanionischen Spezies im Reaktionsgemisch hätte beispielsweise zur Folge, dass sich [2,2]-*p*-Cyclophane entweder überhaupt nicht bilden dürften oder aber 1,9-Dihalo-[2,2]-*p*-cyclophane **41** und deren Folgeprodukte isoliert werden können. WIESECKE konnte durch die genaue Analyse der Nebenprodukte von unter unterschiedlichsten Reaktionsbedingungen durchgeführten GILCH-Reaktionen jedoch beweisen, dass sich während der Reaktion ausschließlich 1,2-Dihalo-[2,2]-*p*-cyclophane bilden.⁸¹ Mit Hilfe von DFT-Berechnungen konnte IMMEL nachfolgend untermauern, dass der Monomeraktivierung wie auch dem Kettenstart kein E1_{cb}-Mechanismus zu Grunde liegt.⁸³ Daher kann es heute als gesichert gelten, dass sich aus dem Monomeren **39** durch eine konzertierte 1-6-Eliminierung direkt die *p*-chinoide Struktur **42** bildet. Die ionische Zwischenstufe **40** wird nicht durchlaufen, und damit fehlt es auch an einem geeigneten Initiator für ein anionisches Kettenwachstum. In weiteren Studien wurde festgestellt, dass sich die GILCH-Polymerisation sowohl in THF als auch in Toluol und DMSO durch Zugabe von zwei Äquivalenten TEMPO vollständig unterbinden lässt.¹⁰¹ Das weist eindeutig auf einen radikalischen Mechanismus des Kettenwachstums hin. Ein weiterer Beweis für einen radikalischen Verlauf der Reaktion ist die Tatsache, dass sich die Molmassen durch gezielte Zugabe von Sauerstoff in einem gewissen Bereich regulieren lassen.⁸⁷ GILCH selbst postulierte eine chinoide Struktur als Zwischenstufe der GILCH-Polymerisation, deren tatsächliche Existenz erst viele Jahre später von WIESECKE experimentell bewiesen werden konnte.^{76,86} SCHWALM konnte in seiner Arbeit schließlich sicherstellen, dass das *p*-Chinodimethan **42** als das eigentliche Monomere der GILCH-Polymerisation anzusehen ist (Schema 2.6.3.1).⁸⁴



Schema 2.6.3.1: Mechanismus der Eliminierung

Die Frage nach der initiierenden Spezies des offensichtlich spontan und ohne Zusatz eines stofflichen Initiators startenden radikalischen Kettenwachstumsprozesses wurde letztendlich ebenfalls von WIESECKE, SCHWALM und IMMEL geklärt. Es war über einen langen Zeitraum angenommen worden, dass das *p*-Chinodimethan teilweise als Diradikal **43** vorliegt, aus welchem sich durch Radikalrekombination das dimere Diradikal **44** generiert (Schema 2.6.3.2). IMMEL konnte durch DFT-Berechnungen erhärten, dass das monomere Diradikal **43** jedoch nicht für diesen Vorgang verantwortlich sein kann, da der radikalische Charakter des *p*-Chinodimethan praktisch vernachlässigbar ist. Vielmehr zeigten die Rechnungen, dass sich ein dimeres Diradikal **44** durch Dimerisierung direkt aus zwei Molekülen *p*-Chinodimethan **42** bildet.⁹⁰ Die Dimerisierung von **42** erfolgt gemäß einer „Schwanz-Schwanz-Kupplung“, da dies den energetisch günstigsten Reaktionspfad darstellt. Dem diradikalischen Additionsprodukt **44** stehen anschließend zwei unterschiedliche Reaktionspfade offen. Zum einen kann durch **44** eine radikalische Kettenreaktion gestartet werden. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass durch eine „Kopf-Kopf-Verknüpfung“ unter Radikalrekombination das Nebenprodukt 1,2-Dihalo-[2,2]-cyclophan **41** entsteht. Im Falle der Initiierung wächst die Kette dann an beiden Enden, wobei die Kettenwachstumsschritte ganz überwiegend nach dem Muster einer „Kopf-Schwanz“ verläuft.⁹⁰



Schema 2.6.3.2: Mechanismus der GILCH-Polymerisation

Die einzelnen Schritte des Polymerisationsvorganges beinhalten somit die Bildung des *p*-Chinodimethans, das das eigentliche Monomer der Gilch-Polymerisation ist, weiterhin die Dimerisierung einiger weniger *p*-Chinodimethan-Moleküle unter Ausbildung von Diradikalen,

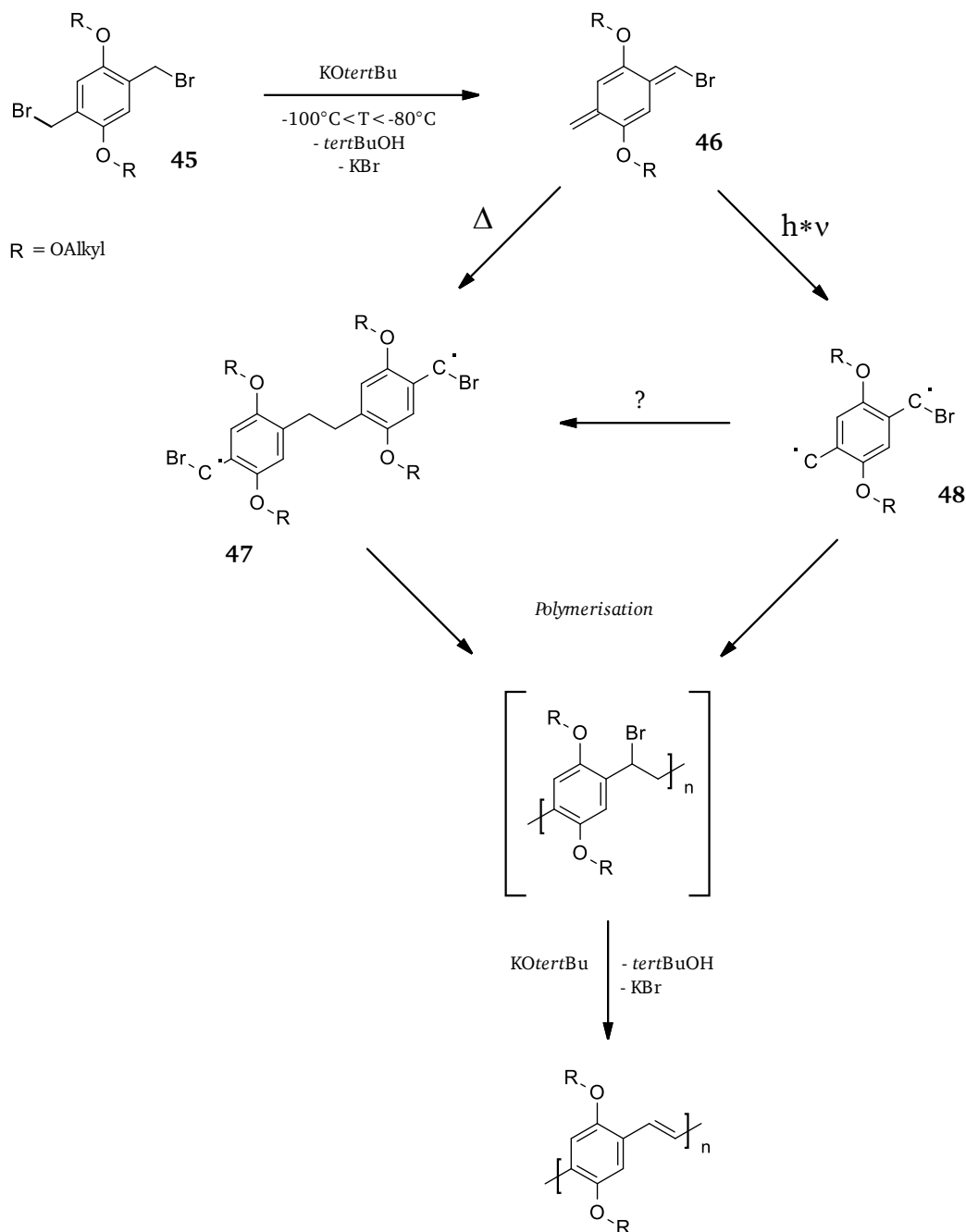
Initiierung der Polymerisation, Kettenwachstum (grundsätzlich unter Beteiligung auch von Rekombinationsvorgängen) und zuletzt Halogenwasserstoffeliminierung aus den entstandenen Polymerketten.

Eine GILCH-Reaktion wird üblicherweise bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C oder leicht darüber durchgeführt. Die Reaktion verläuft bei diesen Temperaturen sehr schnell und ist bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen. Alle oben beschriebenen Teilprozesse finden nahezu gleichzeitig statt und überlagern sich. Die Teilschritte sind daher unter diesen Bedingungen nicht voneinander trennbar. Lediglich die polymeranaloge Zweiteliminierung scheint sich über mehrere Stunden hinzuziehen, bis sie vollständig abgeschlossen ist. Teilweise werden die Reaktionsgemische daher vor dem Aufarbeiten noch über eine längere Zeit erhitzt, um auch diese Reaktion zur Vollständigkeit zu bringen.

Anders verhält es sich, wenn bei sehr tiefen Temperaturen gearbeitet wird. Es gelang SCHWALM unter Verwendung des Bromderivates **45** bei Temperaturen von -100 °C bis -80 °C, dieses Vorläufer-Monomer nahezu quantitativ in das eigentliche Monomer α -Brom-*p*-chinodimethan **46** zu überführen.^{84,86} In diesem Temperaturbereich kann die Reaktion auf der Stufe des α -Brom-*p*-chinodimethans **46** festgehalten werden, da die thermische Energie noch nicht ausreicht, um nennenswert die Dimerisierung zum Diradikal zu bewirken. Daher ist dort die Polymerisation unterdrückt. Erwiesenermaßen gewinnt die chinoide Zwischenstufe erst bei ca. -65 °C genügend thermische Energie, um die Barriere zur Bildung des dimeren Diradikals **47** zu überwinden. Im Anschluss initiiert das Diradikal **47** die Polymerisation (Schema 2.6.3.3).⁸⁴ Auf diese Weise wird die Monomeraktivierung von der Polymerisation entkoppelbar.

Diese Beobachtungen und die Möglichkeit des Erzeugens des aktiven Monomers ohne zwangsläufig unmittelbar nachfolgende thermisch induzierte Polymerisation führten zu folgenden weiterführenden Gedanken: Das α -Brom-*p*-chinodimethan **46** absorbiert Licht im Wellenlängenbereich zwischen 200-400 nm, also fast bis in den sichtbaren Bereich hinein. Somit ist es denkbar, dass sich das Chinodimethan-Monomer **46** auch photochemisch in einen angeregten Zustand überführen lässt, der möglicherweise einem monomeren Diradikal **48** entsprechen könnte (Schema 2.6.3.3). Dieses könnte im Anschluss direkt die Polymerisation initiieren. Möglich ist jedoch auch, dass durch den durch Lichtabsorption bedingten Anregungszustand die Barriere zur Dimerisierung zu **47** besser überwunden wird. Dann würde die Polymerisation auch im Falle der Photoinitiation durch das dimere Diradikal **47** gestartet werden. In jedem Fall müsste eine solche photoinitierte GILCH-Polymerisation bei sehr tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Hierbei wäre nicht auszuschließen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Folgeschritte erheblich herabgesetzt ist. Dies wiederum könnte zur Folge haben, dass die „Kopf-Kopf“- und „Schwanz-Schwanz“-Verknüpfungen unterdrückt werden, da der Wachstumsschritt an Selektivität gewinnt und Rekombinationsereignisse seltener werden. Dadurch würden die resultierenden PPVs weniger Defekt-Strukturen aufweisen, was zu weiterer Steigerung der

Performance der hieraus hergestellten OLED-Devices führen sollte. Die Photo-initiierte Variante der GILCH-Reaktion könnte somit einen interessanten und vielversprechenden alternativen Syntheseweg eröffnen.

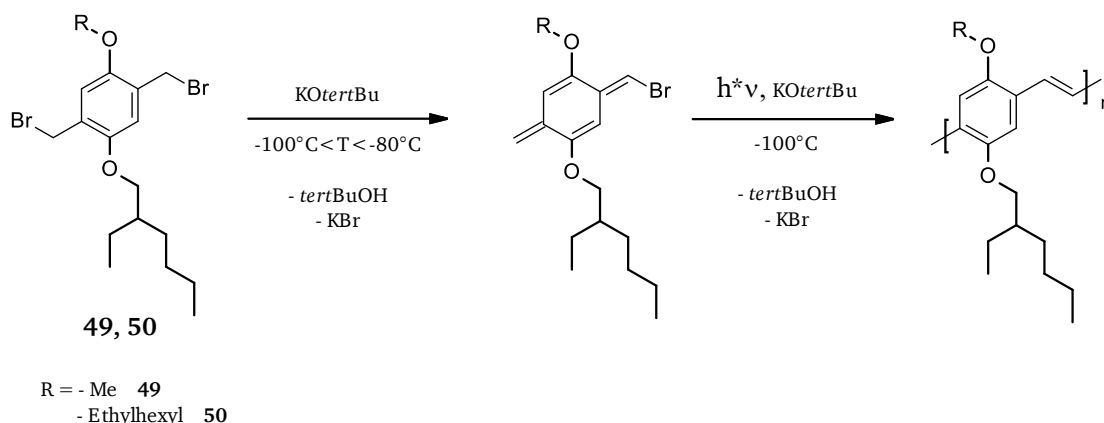


Schema 2.6.3.3: Generierung der chinoiden Zwischenstufe bei $-100^\circ\text{C} < T < -80^\circ\text{C}$: anschließend kann der Polymerisationsvorgang entweder durch thermische Energie oder photochemisch gestartet werden.

2.6.4. Photoinitierte GILCH-Polymerisation: Wissensstand zu Beginn dieser Arbeit

Die Idee, GILCH-Reaktionen mit Licht geeigneter Wellenlänge und damit photochemisch zu initiieren, wurde in einem orientierenden Vorversuch bereits von SCHWALM überprüft. Er setzte dazu ein mit löslichkeitsvermittelnden Alkoxygruppen versehenes α,α' -Dibrom-*p*-xylol bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ zum entsprechenden α -Brom-*p*-chinodimethan um. Dieses bestrahlte er bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Mitteldruck-Quecksilberlampe, wodurch er letztendlich PPV gewinnen konnte.¹⁰¹ Ausbeuten wie auch Polymerisationsgrade waren allerdings noch sehr gering. Daraufhin wurde in der dieser Dissertation vorausgegangenen Diplomarbeit mit dem Titel „Untersuchungen zur photoinitierten GILCH-Polymerisation“, die im Jahr 2009 ihren Abschluss fand, die Photo-GILCH-Reaktion erstmals systematisch untersucht.¹⁰² Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sind der Ausgangspunkt der hier vorliegenden Dissertation und werden daher nun kurz erläutert.

Für die systematische Untersuchung der photoinitierten GILCH-Polymerisation wurden zwei Monomere exemplarisch zum Einsatz gebracht, einerseits 1,4-Bis(bromomethyl)-2-(2-ethylhexoxy)-5-methoxybenzol **49** und andererseits 1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-bis(2'-ethylhexoxy)benzol **50** (Schema 2.6.4.1). Beide Monomere verfügen über löslichkeitsvermittelnde Alkoxyseitenketten und lassen sich bei tiefen Temperaturen quantitativ in das chinoide Intermediat überführen, das das eigentliche Monomer darstellt.



Schema 2.6.4.1: Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei einer Photo-GILCH-Polymerisation

Vor der Photo-induzierten Reaktion wurde das jeweils verwendete Monomere durch Basenzugabe bei tiefen Temperaturen vollständig zum entsprechenden *p*-Chinodimethan umgesetzt. Im Anschluss daran wurden die fertig präparierten Monomerlösungen, weiterhin bei tiefen Temperaturen, mit einer Mitteldruck-Quecksilberlampe (TQ 150 von Heraeus) bestrahlt. Nach Beenden der Bestrahlung wurden die Reaktionsmischungen mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO) versetzt. So ließ sich verhindern, dass beim Aufwärmprozess bis dahin noch nicht polymerisiertes *p*-Chinodimethan thermisch initiiert nachpolymerisiert und so die Ergebnisse verfälscht werden. Grundsätzlich konnte

dabei gezeigt werden, dass die GILCH-Reaktion reproduzierbar durch Licht initiiert werden kann. Anfangs konnte jedoch ebenfalls nur oligomeres PPV mit mittleren Molekulargewichten von 4 900 – 7 500 g/mol in mäßigen Ausbeuten gewonnen werden. Daraufhin wurden die Reaktionsparameter systematisch variiert. Durch sukzessive Erhöhung der Monomerkonzentration bei ansonsten unveränderter Reaktionsführung beispielsweise konnten die mittleren Molekulargewichte der resultierenden PPVs signifikant erhöht werden (Tab. 2.6.4.1).

Tab. 2.6.4.1: Korrelation von Monomerkonzentration und M_n der durch Photoinitiation gewonnenen PPVs: Je höher die Konzentration an Monomer ist, desto größer das mittlere Molekulargewicht M_n

Konzentration EHO-Monomer [mmol/mL]	M_n [g/mol]
0.01	7 500
0.02	11 000
0.04	34 000
0.08	75 000

In einer Auftragung von zahlenmittlerem Molekulargewicht gegen die Monomerkonzentration ließ sich sogar ein scheinbar direkt proportionaler Zusammenhang beider Größen formulieren (Abb. 2.6.4.2). Dieser ersichtliche Trend wurde reproduzierbar für beide eingesetzten Monomere beobachtet. Wichtig dabei ist auch, dass die angegebenen mittleren Molmassen tatsächlich das gesamte gebildete PPV repräsentieren, wie es bei dem jeweiligen Experiment entstanden war, und sich Fraktionierungseffekte eindeutig ausschließen lassen. Die Polymere wurden weiterhin bei allen Experimenten auf die genau gleiche Weise in Methanol gefällt. Dieses Fällungsmittel gewährleistet, dass der polymere Anteil in der Reaktionsmischung zuverlässig komplett abgetrennt wird. Zur Überprüfung dieser Aussage wurde ergänzend bei jedem Ansatz das Filtrat aufgearbeitet und NMR-spektroskopisch untersucht. Es enthielt nie oligomeres oder polymeres Material, sondern lediglich niedermolekulare Substanzen.

Bei weiteren Polymerisationen wurde die Monomerkonzentration konstant gehalten, der Abstand der Lichtquelle zur Apparatur jedoch schrittweise vergrößert. Dadurch wurde die Bestrahlungsintensität der Reaktionslösung systematisch verringert. Diese Vorgehensweise hatte qualitativ denselben Effekt wie die Erhöhung der Monomerkonzentration: Es konnten ebenfalls deutlich höhere Molmassen erzielt werden.

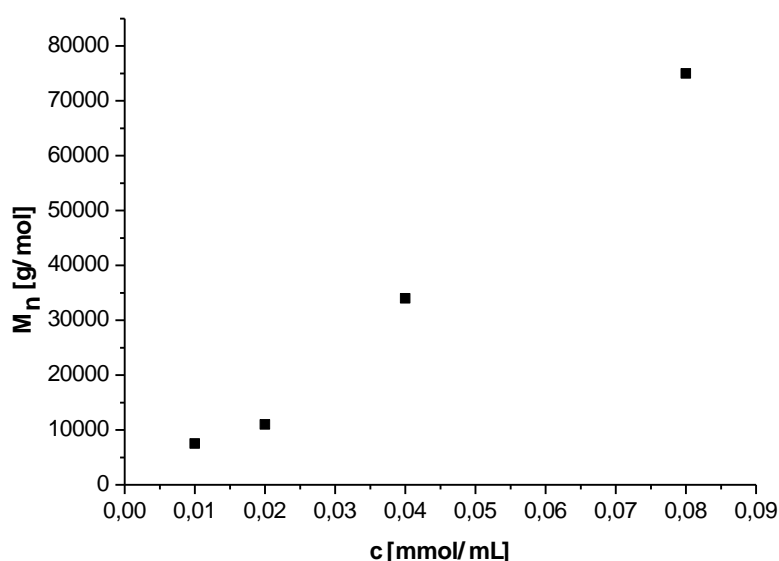


Abb. 2.6.4.2: Auftragung von zahlenmittlerem Molekulargewicht gegen Monomerkonzentration für die Photopolymerisationen, die mit dem EHO-Monomeren durchgeführt wurden. Die Monomerkonzentration wurde sukzessive erhöht. Die mittleren Molekulargewichte steigen in Abhängigkeit zur Konzentration. Der Zusammenhang scheint näherungsweise direkt proportional zu sein.

Aus diesen Befunden und Zusammenhängen konnte folgende Schlussfolgerung gezogen werden: Bei der photoinitierten GILCH-Reaktion hängt der Polymerisationsgrad offensichtlich unter anderem von der Konzentration der Radikale ab, die während der Polymerisation vorliegt. Dieser Sachverhalt ist auf den ersten Blick erstaunlich und könnte folgendermaßen erklärt werden: Die Lichtintensität kann durch die Anzahl der Photonen, die pro Zeiteinheit auf eine Flächeneinheit der Reaktionslösung auftreffen, beschrieben werden. Übertragen auf die Bestrahlungsexperimente bedeutet dies: Wenn der Abstand der Lampe zur Apparatur konstant gehalten wird, ist die Anzahl der auf den Kolben auftreffenden Lichtquanten ebenfalls konstant. Die Photonen passieren die Reaktionslösung, und ein bestimmter Prozentsatz wird von den *p*-Chinodimethanmolekülen absorbiert. Diese werden dadurch in einen elektronisch angeregten Zustand überführt. Es ist davon auszugehen, dass die Bildungsrate für die Radikale gleich ist, unabhängig von der Monomerkonzentration, die eingesetzt wird. Somit bewirkt bei konstanter Lichtintensität eine Erhöhung der Monomerkonzentration ein Ansteigen der Radikalkonzentration im Gemisch. Diese Gedanken scheinen jedoch zunächst widersprüchlich. Eigentlich hätte eine große Anzahl von Radikalen eine Abnahme des mittleren Molekulargewichts zur Folge haben müssen, weil Rekombinationsereignisse wahrscheinlicher werden. Vermutlich ist es tatsächlich so, dass eine große Anzahl von Radikalen zu Beginn der Polymerisation viele Ketten startet. Bei der GILCH-Reaktion haben die wachsenden Polymerketten allerdings bekanntlich an jedem Kettenende ein Radikal, sind also Diradikale. Es finden während der Polymerisation somit ständig auch Rekombinationsreaktionen statt, und je mehr Radikale in der Reaktionsmischung vorhanden sind, desto häufiger gibt es vermutlich auch diese Rekombinationen. Da es sich jedoch bei den wachsenden

Ketten um Makrodiradikale handelt, liegt nach jedem Rekombinationsereignis einer wachsenden Kette wieder ein Makrodiradikal vor, das weiterwachsen wird. Damit ist die beobachtete Zunahme der Kettenlänge bei steigender Monomerkonzentration eigentlich nicht zu erklären. Monomerkonzentration wie auch Bestrahlungsintensität sollten in gewissen Grenzen damit keinen Einfluss auf Ausbeute der Reaktion und resultierende Kettenlänge haben. Die Befunde werden jedoch erklärbar, wenn man ergänzend durch Licht ausgelöste Nebenreaktionen der radikalischen Kettenenden annimmt, die zum Verschwinden des Radikalcharakters führen und damit das Kettenwachstum irreversibel beenden. Dann ist zu verstehen, dass die Ketten bei höherer Monomerkonzentration insgesamt länger werden und die Molekulargewichte entsprechend zunehmen. Bei einer konstant gehaltenen Monomerkonzentration andererseits hat die Vergrößerung des Lampenabstandes zur Reaktionsapparatur denselben Effekt auf die mittleren Molmassen. Bedingt durch den größeren Abstand zur Apparatur treffen weniger Lichtquanten auf die Reaktionsmischung. Dadurch wird die Radikalkonzentration bei gleicher Monomerkonzentration herabgesetzt, d.h. es liegen weniger wachsende Polymerketten vor. Es wird offenbar aber auch die Wahrscheinlichkeit einer die Radikale final desaktivierenden Nebenreaktion geringer. So entstehen letztlich PPVs mit höheren Molekulargewichten. Diese Erklärung war jedoch seinerzeit reine Spekulation, da weder die relevante radikalzerstörende Nebenreaktion identifiziert werden konnte noch eine Analyse der Konstitution der durch diese Terminierung entstehenden Kettenenden möglich war.

Die so gewonnen PPVs wurden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die durch Photoinduzierung gewonnenen Materialien hinsichtlich der Defektstrukturen den auf thermischem Wege gewonnenen in nichts nachstehen. Sie weisen quantitativ nicht mehr Fehlstellen auf. Von der erhofften Reduktion der Defektkonzentration konnte zu diesem Zeitpunkt allerdings auch noch nicht gesprochen werden.

Die mittleren Molekulargewichte der photoinduziert hergestellten PPVs wurden mittels Größenausschlusschromatographie bestimmt. Durch die beschriebenen Maßnahmen konnten die Molekulargewichte der photoinitiert synthetisierten PPVs im Vergleich zu den Anfangsergebnissen auf bis zu $M_n = 80\,000\text{ g/mol}$ gesteigert werden. Auch dieser Befund sprach stark dafür, dass in der Reaktionsmischung eine die Radikale desaktivierende, ebenfalls photoinduzierte Nebenreaktion stattfindet.

2.6.5. Hypothetische Modellvorstellung vom Mechanismus der photoinitierten GILCH-Polymerisation

Alle in der Diplomarbeit durchgeführten Photoreaktionen wurden mit einer UV-Tauchsonde *in situ* spektroskopisch verfolgt. Die Beobachtungen, die dabei gemacht wurden, führten zu ersten Vorstellungen vom Mechanismus der Photo-GILCH-Reaktion: Das *p*-Chinodimethan **51** absorbiert im

UV-Bereich von 200 - 400 nm elektromagnetische Strahlung. Monomermoleküle werden durch diese Lichtabsorption elektronisch angeregt, sobald mit der Bestrahlung begonnen wird. Es bilden sich in der Folge radikalische Spezies (Schema 2.6.5.1). Wie in Abschnitt 2.6.3 erläutert, könnte es sich hierbei beispielsweise um ein monomeres Diradikal handeln. Dieses Diradikal initiiert nachfolgend die radikalische Kettenreaktion unter Polymerbildung: Durch Anlagerung immer weiterer *p*-Chinodimethan-Moleküle entstehen die Kettensegmente. Bei diesen handelt es sich zunächst um halogenierte PPX-Derivate, solange nicht die abschließende polymeranalogue Eliminierung von HBr erfolgt ist (Schema 2.6.5.1).

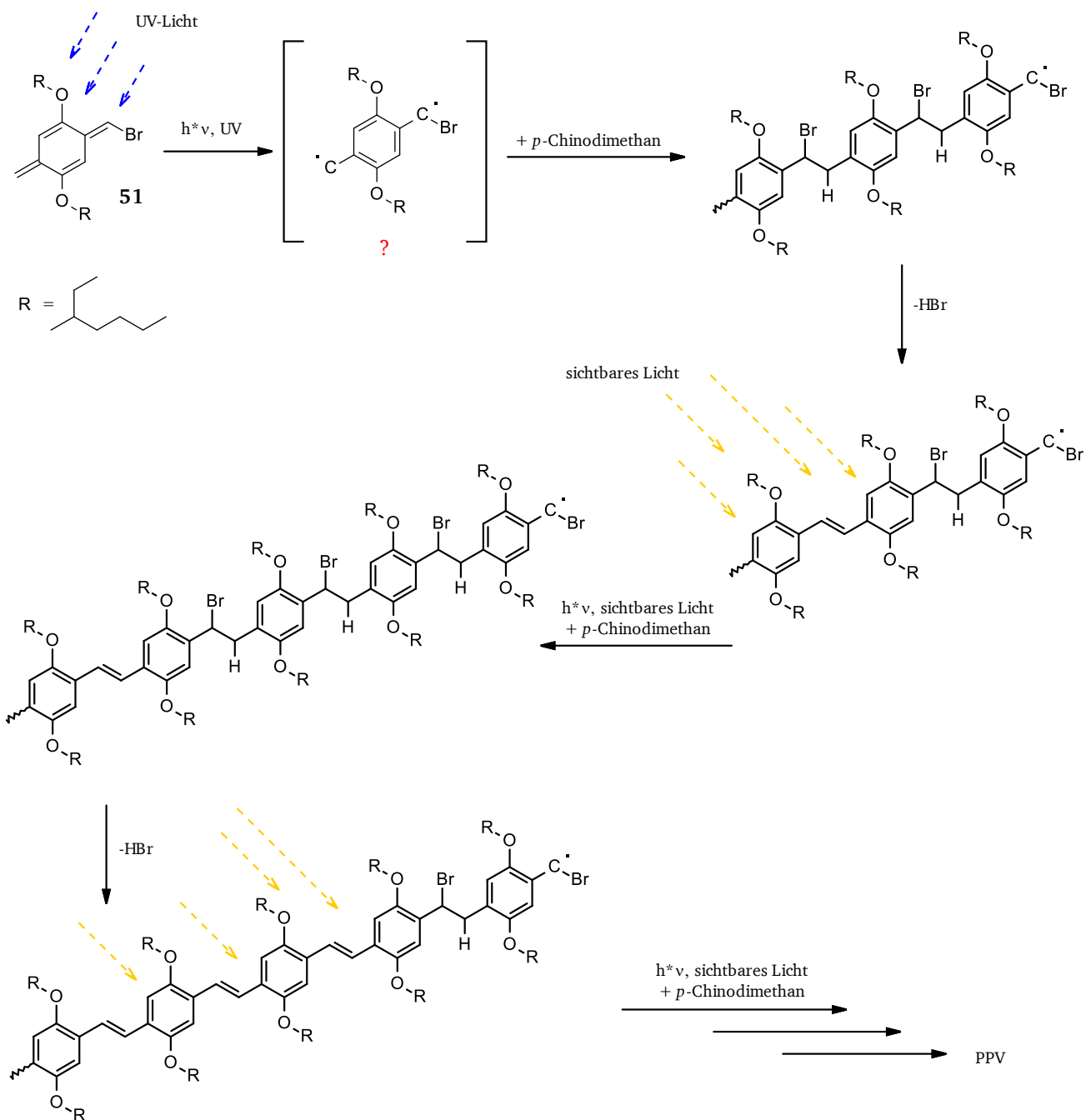
Bei allen Bestrahlungsexperimenten konnte durch die *in-situ*-UV-vis-Spektroskopie, aber auch durch einfache visuelle Inspektion der Reaktionslösung beobachtet werden, dass sich nach jedem Bestrahlungsintervall die Extinktion im langwelligen Bereich erhöht hatte, die orangerote Färbung der Lösung also intensiver geworden war. Folglich musste die Konzentration der chromophoren konjugierten *p*-Phenylenvinyl-Sequenzen nach jeder Bestrahlungseinheit entsprechend zugenommen haben. Aus dieser Beobachtung wurde geschlossen, dass sich sukzessive mehr PPV bildete. Es wurde weiterhin festgestellt, dass die Absorptionsbanden nicht weiter an Intensität gewannen, wenn die Bestrahlung unterbrochen war. Daraus wurde abgeleitet, dass Kettenwachstum ausschließlich dann stattfindet, wenn Lichteinstrahlung erfolgt, nicht jedoch im Dunklen. Dies entsprach nicht der Erwartung und bedurfte einer Erklärung, denn eigentlich müssten sich im Reaktionsgemisch auch bei Dunkelheit - zumindest eine Zeit lang - noch wachstumsfähige Radikale befinden. Die Feststellung, dass bei Dunkelheit kein Kettenwachstum stattfindet, führte zu dem zugegeben etwas verwegenen Gedanken, dass sich die *p*-Chinodimethan-Monomeren eventuell selbst in einem photoangeregten Zustand befinden müssten, um sich an die wachsenden Ketten anlagern zu können. Die Wachstumsreaktion wäre in diesem Falle eher als eine photoinduzierte Polyrekombination denn als reguläre radikalische Polymerisation aufzufassen. Da durch Lichtabsorption elektronisch angeregte *p*-Chinodimethan-Moleküle vermutlich sehr schnell in den elektronischen Grundzustand zurückkehren, sei es strahlend durch Fluoreszenz oder strahlungslos, wäre zu verstehen, dass das Kettenwachstum praktisch sofort stoppt, sobald die Lichteinstrahlung endet.

Da diese Erklärung zugegebenermaßen eine recht vage Grundlage hatte, entstand an dieser Stelle ergänzend noch ein zweiter Erklärungsansatz: Wie schon dargelegt, bilden sich mit Beginn der Bestrahlung durch Anlagerung einiger Monomerer kurze PPX-Precursorpolymerketten. Durch die ausreichende Menge an Base im Reaktionsgemisch eliminiert nun im Anschluss - ähnlich einem „Reißverschlussprinzip“ - der Bromwasserstoff aus den PPX-Kettensegmenten und es entstehen die ersten ausgedehnten konjugierten π -Systeme. Durch Lichtabsorption der so entstandenen konjugierten π -Elektronensysteme erfolgt nun bereits durch sichtbares Licht eine elektronische Anregung der PPV-Kettensegmente, und diese Anregung könnte verantwortlich dafür sein, dass

weitere *p*-Chinodimethanmoleküle angelagert werden können, d.h. weiteres Kettenwachstum möglich ist. Sobald die Lichteinstrahlung unterbrochen wird, klingt die Konzentration der angeregten PPV-Ketten durch Relaxation in den wachstumsinaktiven elektronischen Grundzustand schnell wieder ab und die Kette geht - trotz Anwesenheit eines terminalen Radikals - in einen „schlafenden“ Zustand über. Dort kann mangels ausreichender Aktivität der Kettenenden kein weiteres *p*-Chinodimethan angelagert werden (Schema 2.6.5.1). Nach dieser Erklärungsvariante würde für die Propagation der Kette ihr Radikalcharakter alleine nicht ausreichen, es wäre zusätzlich Photoanregung nötig. Daraus würde wiederum folgen, dass für die Propagation der Polymerisation sichtbares Licht im Absorptionsbereich des konjugierten π -Systems notwendig ist. Die Photo-GILCH-Reaktion wäre damit auf doppelte Weise lichtinduziert. Es ist nachvollziehbar, dass solche Erklärungen fundierte Beweise benötigen oder aber durch weitere Erklärungsmodelle zu ersetzen sind.

Für diese einleitenden Passagen abschließend soll an dieser Stelle noch kurz auf den damaligen Blick auf den weiteren Fortgang der photoinduzierten GILCH-Polymerisationen geworfen werden: Bei allen Photopolymerisationen wurden die Bestrahlungsintervalle solange fortgesetzt, bis die Absorptionsbande im Sichtbaren nicht weiter an Intensität gewann. Sobald dies der Fall war, wurde angenommen, dass der maximale Umsatz erreicht war. Die Größe dieser Extinktion wurde demnach als Maß für den Umsatz an Monomer gewertet.

Die hier ausgeführten Erläuterungen zum Mechanismus der Photo-GILCH-Reaktion reflektieren den Stand der Überlegungen auf der Basis der am Ende der vorangegangenen Diplomarbeit vorliegenden Erkenntnisse und Beobachtungen. Sie sind zugegebenermaßen teils gewagt und bedurften weiterer Untersuchungen, um sie entweder zu verifizieren oder zu widerlegen. Dies zu erreichen, war zentrales Ziel der vorliegenden Arbeit.



Schema 2.6.5.1: Hypothetische Vorstellung des Mechanismus der photoinitierten GILCH-Polymerisation

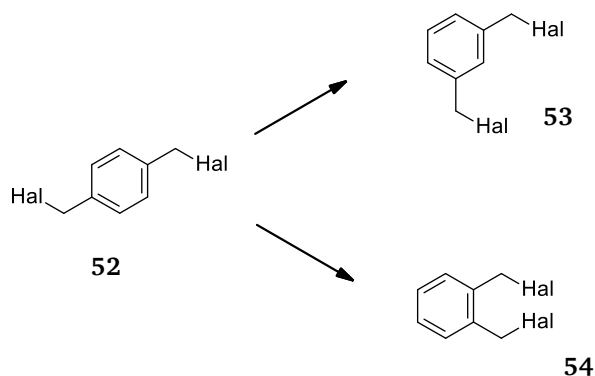
2.7. Aufgabenstellung und Motivation

In den orientierenden Studien zur photoinitierten GILCH-Reaktion, die in der zitierten Diplomarbeit festgehalten sind, konnten klare Zusammenhänge zwischen eingesetzter Monomerkonzentration, Ausbeute und mittleren Molmassen der erhaltenen PPVs beobachtet werden. Die besten Ergebnisse wurde bei hoher Monomerkonzentration und geringer Bestrahlungsintensität erhalten. Das höchste Molekulargewicht, das in jener Arbeit erzielt werden konnte, betrug $M_n = 80\,000$ g/mol. Für eine ideale Filmbildung im OLED-Device sowie für andere Anwendungen müssen die PPVs jedoch deutlich höhere Molekulargewichte haben. Anzustreben sind einige $100\,000$ bis wenige 10^6 g/mol, in jedem Fall aber deutlich über 10^5 g/mol. Damit ist das Ziel der vorliegenden Arbeit auf Produktseite definiert: Die Parameter der photoinitierten GILCH-Reaktion sollten auf der Basis der profunden Kenntnis des Reaktionsmechanismus so modifiziert und optimiert werden, dass PPVs mit Molekulargewichten in diesem Bereich gewonnen werden können.

Ein weiteres Augenmerk galt den Defekten in den Polymerketten: Durch die photoinitierte GILCH-Route konnten bislang PPVs synthetisiert werden, die in Bezug auf die Einheitlichkeit der Kettenkonstitution als nicht schlechter einzustufen waren als herkömmliches, thermisch initiiert hergestelltes PPV. Die gewünschte und aus theoretischen Überlegungen auch mögliche Defektreduktion war bisher jedoch noch nicht erreicht worden. Eine Synthese nicht nur hochmolekularer, sondern insbesondere auch sehr defektarmer PPVs war somit ein weiteres erklärtes Ziel der anstehenden Untersuchungen.

Wie bereits erwähnt, konnten bei den bisherigen Studien zur photoinitierten GILCH-Reaktion eindeutige Korrelationen zwischen Bestrahlungsintensität, Monomerkonzentration, Radikalkonzentration und mittleren Molekulargewichten der resultierenden PPVs festgestellt werden. Das in Abschnitt 2.6.5 erläuterte vorläufige Modell zur Plausibilisierung des Reaktionsmechanismus ließ jedoch wesentliche Fragen offen und beinhaltete einige fragliche Hypothesen. Daher galt es im Weiteren beispielsweise zu klären, durch Licht welcher Wellenlänge die Polymerisation initiiert werden kann. Andererseits war herauszufinden, ob es die gleichen Wellenlängen sind, die notwendig sind, um die Propagation voranzutreiben. Ebenfalls offen war der genaue Zusammenhang zwischen Bestrahlungsdauer und Umsatz bzw. Ausbeute geblieben. Im Hinblick auf das theoretische Verständnis wie auch auf eine potentielle praktische Anwendung der photoinduzierten Variante der GILCH-Reaktion war zusätzlich die Reaktionskinetik interessant. Im Zusammenhang damit war auch eine genaue Aufklärung der mechanistischen Abläufe essentiell und ein zentraler Schwerpunkt dieser Arbeit. Denn nur mit umfangreichem Wissen zum Mechanismus können die Reaktionsparameter gezielt in der notwendigen Weise moduliert und eingestellt werden. Schließlich war im Hinblick auf mögliche Anwendungen folgende Überlegung von Interesse: Durch die sogenannten Precursormethoden, wie sie auch bei der hier studierten Photo-initiierten GILCH-Reaktion prinzipiell eingestellt werden können, ist

es möglich, an sich unlösliche PPVs aus Lösung zu prozessieren. Das PPV kann hierbei in seiner Precursorform als Schicht appliziert werden. Durch entsprechende Behandlung wird es nachträglich im Film in das halbleitende Polymer umgewandelt. Die photoinitierte GILCH-Reaktion scheint eine vielversprechende neue Ausgestaltung für diese Methode zu sein. So wäre es denkbar, bei tiefen Temperaturen eine Lösung aus Monomer und Base auf eine Substrat aufzubringen und anschließend durch Bestrahlung gezielt auszupolymerisieren. Dies war ein weiterer Punkt, dem in dieser Arbeit nachgegangen werden sollte.



Schema 2.7.1: Versuch der GILCH-Polymerisation von α,α' -Dihalo-*m*-xylol **53** und /oder α,α' -Dihalo-*o*-xylol **54**

In der Literatur war desweiteren die GILCH-Reaktion bisher nur im Hinblick auf die Polymerisation von α,α' -Dihalo-*p*-xylolderivaten **52** beschrieben worden. Unbekannt war jedoch, ob in gleicher Weise α,α' -Dihaloxylole polymerisierbar sind, deren Methylgruppen sich zueinander in *meta*- oder *ortho*-Stellung befinden (**53,54**) (Schema 2.7.1). Polymere, die hieraus resultieren würden, sind hinsichtlich ihrer Kettenkonformation wie auch ihrer elektronischen Struktur äußerst interessant. Beispielsweise ist für ein konjugiertes Polymer, das aus α,α' -Dihalo-*o*-xylol **54** gewonnen würde, eine Eigenschaftsprofil zu erwarten, das sich von dem herkömmlicher *para*- PPVs deutlich unterscheidet. So ist auch zu erwarten, dass eine Verschiebung der Emissionsfarbe des Polymers resultiert. Eine erfolgreiche GILCH-Polymerisation derartiger Monomere würde zudem aufwändigere Syntheserouten wie z.B. Kreuzkupplungen ersetzbar machen. Es war daher ein abschließendes Ziel dieser Arbeit auszutesten, ob und unter welchen Bedingungen eine GILCH-Polymerisation von Monomeren wie **53** und **54** gelingen kann. Die photoinitierte GILCH-Variante sollte dabei in die Tests mit einbezogen und mit der thermischen GILCH-Reaktion verglichen werden. Bei Gelingen dieser GILCH-Polymerisation sollten die Monomere zusätzlich mit Alkoxyketten versehen und die Polymereigenschaften so weiter modifiziert werden.

3. Mechanistische Studien der photoinitierten GILCH-Polymerisation

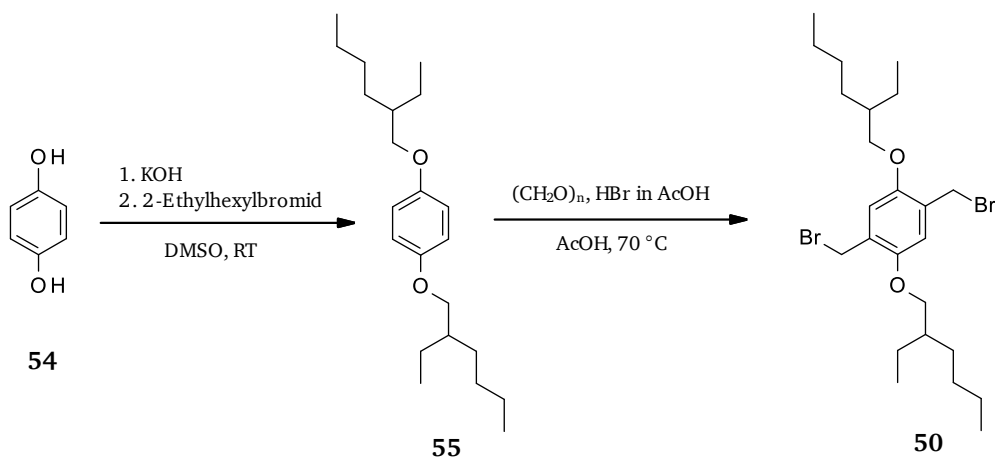
3.1. Einleitung

Der erste Teil der Arbeit ist der Aufklärung des Mechanismus der photoinduzierten GILCH-Polymerisation gewidmet. Die Kenntnis der genauen Vorgänge, ihrer Mechanismen und ihrer Kinetik machen es erst möglich, die Parameter bei der GILCH-Synthese in einer praktischen Anwendung gezielt so einzustellen, dass Produkte mit den gewünschten Eigenschaften resultieren. Ebenso sind die mechanistischen Vorgänge aus wissenschaftlicher Sicht von größtem Interesse, da es hier für eine auf den ersten Blick sehr spezielle Reaktion vielleicht einiges zu lernen gibt, das an anderer Stelle von Vorteil sein könnte.

Ausgangspunkt für die Studien waren die modellhaft-hypothetischen Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus, wie sie im letzten Kapitel dargelegt worden sind (Kapitel 2.6.5). Diese sollten entweder verifiziert, verfeinert oder widerlegt und durch alternativ gültige ersetzt werden. Letztendlich zielte das Entwickeln der genauen Kenntnis des Mechanismus der photoinduzierten GILCH-Reaktion darauf ab, mittels dieser Reaktion PPVs mit besseren Materialeigenschaften zu gewinnen, aber auch durch neuartige Verfahren verarbeitbar zu machen.

3.2. Monomerauswahl und Monomersynthese

Für die mechanistischen und kinetischen Studien der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich das 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis(2'-ethylhexoxy)benzol **50** als Monomeres herangezogen. Hierdurch werden PPVs gewonnen, die über zwei Ethylhexyloxygruppen verfügen und damit eine sehr gute Löslichkeit und Charakterisierbarkeit zeigen sollten. So ist - beispielsweise im Vergleich zu dem üblicherweise verwendeten 1,4-Bis(brommethyl)-2-(2-ethylhexoxy)-5-methoxybenzol **49** - eine bessere Löslichkeit des resultierenden Polymers gewährleistet. Diese wirkt sich nicht nur auf die Verarbeitbarkeit zu dünnen Filmen positiv aus, sondern auch auf die Analytik wie z.B. die Größenausschlusschromatographie und die NMR-Spektroskopie. Durch die im Monomermolekül wie auch später in den Wiederholungseinheiten der Polymerkette gegebene Symmetrie wird zudem die Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie erleichtert. Weiterhin ist im Hinblick auf die Photopolymerisation die Verwendung des Dibromid-Derivates unabdingbar: Nur so ist bis heute zuverlässig die notwendige quantitative Umsetzung des Ausgangsmaterials zum eigentlich aktiven Monomer *p*-Chinodimethan durch Baseneinwirkung möglich. Hinzu kommt der Aspekt, dass die aus Ausgangsmaterial **50** resultierenden PPVs bereits vielfach in OLED-Devices verbaut wurden. So könnten durch Photoinitiation gewonnene PPVs hinsichtlich ihrer Performance im Device mit den herkömmlich synthetisierten direkt verglichen werden.



Schema 3.2.1: Synthese von 1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-bis(2'-ethylhexoxy)benzol **50**

Eine vergleichsweise einfache und kostengünstige Methode, um **50** darzustellen, ist die in Schema 3.2.1 gezeigte zweistufige Synthesroute. In einem ersten Schritt wird in einer WILLIAMSON-Ethersynthese Hydrochinon **54** in DMSO mit Kaliumhydroxid deprotoniert. Durch Zugabe von 2-Ethylhexylbromid wird im Anschluss zweifach zu 1,4-Bis(2'-ethylhexoxy)benzol **55** alkyliert. Der Diether **55** wurde in 91 %iger Ausbeute in solcher Reinheit erhalten, dass ^1H -NMR-spektroskopisch keine Signale von Verunreinigungen mehr feststellbar waren, die in ihrer Intensität an die ^{13}C -Satelliten der aromatischen Protonen heranreichten (im Folgenden als „NMR-spektroskopische Reinheit“ bezeichnet). Mittels einer BLANC-Reaktion wurde der Aromat in der zweiten Stufe der Reaktionssequenz dann zweifach brommethyliert. Dazu wurde 1,4-Bis(2'-ethylhexoxy)benzol **55** zusammen mit Paraformaldehyd in Eisessig gelöst und bei 70 °C Bromwasserstoff (33 w% in Eisessig) zugetropft. Hierbei bildet sich aus dem Paraformaldehyd zunächst säurekatalysiert *in situ* der für die Methylierung notwendige Formaldehyd. Dieser wird dann durch Protonierung aktiviert, sodass eine nucleophile aromatische Substitution erfolgen kann. Dadurch entsteht der Benzylalkohol. In einem letzten Schritt wird dessen Hydroxygruppe protoniert und durch das Bromid substituiert, wobei sich die gewünschte Brommethylgruppe bildet. Dieser Vorgang findet in jedem Molekül zweimal statt, beim zweiten Substitutionsereignis sehr selektiv in *para*-Position zur als erstes eingeführten Hydroxymethylgruppe, sodass am Ende das Zielmolekül 1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-bis(2'-ethylhexoxy)benzol **50** resultiert. Nach Aufreinigung wird **50** in NMR-spektroskopischer Reinheit mit einer Ausbeute von 44 % erhalten. Das Monomere 1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-bis(2'-ethylhexoxy)benzol **50** wird in den folgenden Erläuterungen als EHO-Monomer bezeichnet.

3.3. Initiierungsschritt der photoinduzierten GILCH-Reaktion

Eines der ganz zentralen Ziele der vorliegenden Arbeit war es, den Initiierungsschritt der photoinduzierten GILCH-Reaktion aufzuklären. Diese Fragestellung ist hinsichtlich des mechanistischen Ablaufes der gesamten Photopolymerisation von großer Bedeutung. Zu Beginn der hier dokumentierten Dissertationsarbeit war bereits geklärt und sichergestellt, dass die GILCH-Polymerisation tatsächlich bei tiefen Temperaturen mit Hilfe einer Mitteldruck-Quecksilberlampe ausgelöst werden kann. Diese Lichtquelle emittiert jedoch eine ganze Bandbreite an UV- und sichtbarer Strahlung. Daher konnte bisher nicht genau spezifiziert werden, Licht welcher Wellenlänge genau für die Initiation verantwortlich ist. Nachteilig war ebenfalls, dass die spektrale Verteilung der Quecksilbermitteldrucklampe nicht homogen ist, sondern nur charakteristische Linien emittiert werden. Die Suche nach einer geeigneteren Strahlungsquelle führte schließlich zu einer denkbar einfachen Lösung, einer seinerzeit noch handelsüblichen 100 W-Glühbirne mit einer Wolframglühwendel (Abb. 3.3.1). Diese emittiert als „Schwarzkörperstrahler“ neben einem sehr geringen Anteil an UV-Strahlen über den gesamten sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums bis weit hinein in den infraroten Bereich. Unter Berücksichtigung des Absorptionsspektrums des aktiven *p*-Chinodimethan-Monomers wurde dementsprechend in ersten Testversuchen dieser Arbeit ebenfalls eine 100 W-Glühbirne für die Photo-GILCH-Reaktion eingesetzt. Es konnte dabei reproduzierbar gezeigt werden, dass diese Polymerisationsreaktion auch durch diese um ein Vielfaches schonendere Lichtquelle initiiert und PPV gewonnen werden kann.

Um im nächsten Schritt festzustellen, Licht welcher Wellenlänge für die Initiierung der GILCH-Polymerisation verantwortlich ist, war es nun notwendig, ein geeignetes Filtersystem für die neue Lichtquelle (Glühbirne) zu implementieren. Hierzu war es zunächst nötig, die UV-Vis-Spektren, die während der lichtinduzierten GILCH-Reaktion *in situ* aufgenommen worden waren, genauer zu analysieren: Diese zeigen charakteristische Absorptionsmaxima in verschiedenen Bereichen. Sowohl das Ausgangsmaterials **50** als auch das aktive *p*-Chinodimethan-Monomer zeigen intensive Absorptionen im Bereich von 200 - 400 nm. Das entspricht dem UV-Bereich. Im Verlauf der Polymerisation entsteht dann das konjugierte π -Elektronensystem, wodurch die Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich hervorgerufen werden. Ein Maximum befindet sich dabei bei einer Wellenlänge von ca. 450 nm, ein zweites bei 550 nm. Es stellte sich für das weitere Vorgehen also als zielführend heraus, Farbglasfilter als Filtersysteme zu verwenden. Diese Filter bestehen aus eingefärbtem Glas, das nur Licht passieren lässt, dessen Wellenlänge oberhalb der Absorptionskante der Farbe des Glases liegt. Alle Wellenlängen unterhalb der Absorptionskante werden hingegen durch Absorption weitestgehend herausgefiltert. Auf der Basis der Absorptionsmaxima der UV-Vis-Spektren des GILCH-Monomeren wurden schließlich drei verschiedene Farbglasfilter ausgewählt. Der erste besitzt eine Kante bei 400 nm, der zweite bei 455 nm und der dritte bei 550 nm (Abb. 3.3.1).



Abb. 3.3.1: 100 W-Glühlampe in einer gewöhnlichen Schreibtischlampe als Fassung (Bild 1), Pappblende, die als Fassung für die Farbglasfilter dient (Bild 2), Photopolymerisationsapparat: Fünfhalskolben (Bild 3), Farbglasfilter mit verschiedenen Absorptionskanten: 400 nm (links), 455 nm (mitte: gelb), 550 nm (rechts: orange-rot) (Bild 4).

Mit Hilfe einer Pappblende wurden die Farbglasfilter vor den Lampenschirm gespannt (Abb. 3.3.1, Bild 2). Danach wurde versucht, die Polymerisation mit jeweils einem der so vorgeschalteten Filter mittels des Lichtes aus der Glühlampe zu starten. Dabei konnte eindeutig und reproduzierbar festgestellt werden, dass die Photopolymerisation ausschließlich mit dem Farbglasfilter, der seine Kante bei 400 nm besitzt, gestartet werden kann. In allen anderen Reaktionsansätzen wurde nach dem Quenchen der Reaktionsmischung bei tiefer Temperatur und anschließendem Auftauen kein polymeres Produkt isoliert. Damit war eindeutig bewiesen, dass für den Initiierungsschritt des vermutlich wieder radikalisch erfolgenden Kettenwachstums tatsächlich Licht einer Wellenlänge erforderlich ist, das vom aktiven Monomer *p*-Chinodimethan absorbiert werden kann. Es ist somit wahrscheinlich, dass das photoangeregte *p*-Chinodimethan Folgereaktionen eingehen kann, die das radikalische Kettenwachstum auslösen.

An dieser Stelle könnte die Frage aufkommen, warum die Photoinitiation auch bei Verwendung des 400 nm-Filters gelingt. Schließlich werden dort Wellenlängen unterhalb von 400 nm herausgefiltert, aber die Absorptionen des *p*-Chinodimethans liegen bei noch etwas kürzeren Wellenlängen. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass Farbglassfilter bzw. Kantenfilter im Allgemeinen keine unendlich scharfen Übergangsbereiche, sogenannte Kanten, besitzen. Vielmehr ist der Übergang etwas fließend. Es dringt immer auch ein gewisser Prozentsatz an Lichtquanten durch den Filter hindurch, die ihre Wellenlänge etwas unterhalb der angegebenen Kante aufweisen. Dieser geringe Prozentsatz an vom Filter durchgelassenen und danach von *p*-Chinodimethan-Molekülen absorbierten Lichtquanten ist jedoch offensichtlich vollkommen ausreichend, um die Polymerisation zu initiieren.

3.4. Hochmolekulare PPVs durch photoinitierte GILCH-Polymerisation

Es konnte in der dieser Dissertation vorausgegangenen Diplomarbeit reproduzierbar gezeigt werden, dass die GILCH-Polymerisation bei tiefen Temperaturen durch Bestrahlung mit einer Quecksilbermitteldrucklampe gestartet werden kann. Es wurde dabei festgestellt, dass ein klarer Zusammenhang zwischen der Kettenlänge der dabei entstandenen PPV-Makromoleküle und der Anzahl an Radikalen, die während der Photopolymerisation generiert werden, besteht (Abschnitt 2.6.4). Durch sukzessive Erniedrigung der Radikalkonzentration im Reaktionsgemisch konnten die zahlenmittleren Molekulargewichte bis auf $M_n = 70\,000$ g/mol gesteigert werden. Für ideale Filmbildungseigenschaften sollten die zahlenmittleren Molekulargewichte jedoch noch deutlich höher sein, idealerweise in den Bereich von mehreren Hunderttausend hineinreichen. Dies zu erreichen, war daher ein weiteres gestecktes Ziel dieser Arbeit.

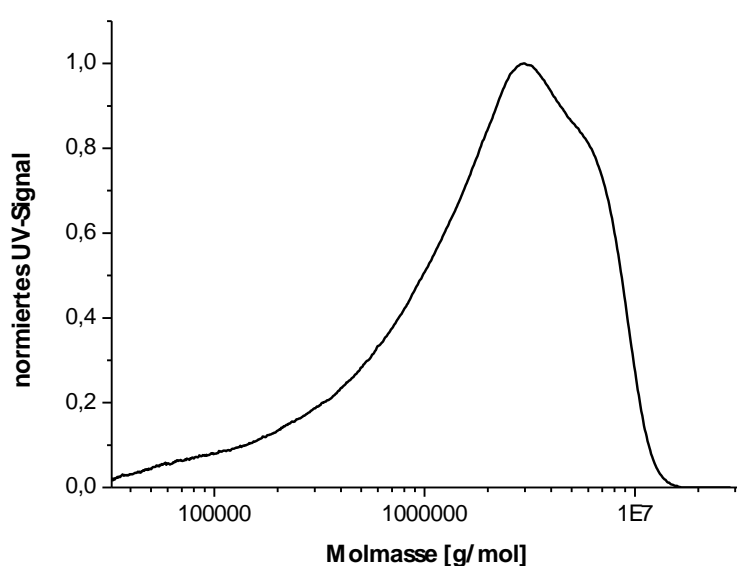


Abb. 3.4.1: hochmolekulares PPV, welches durch Photoinitiation mittels einer 100 W-Glühbirne erhalten wurde.

Um die Radikalkonzentration in der Reaktionslösung systematisch effektiv weiter zu reduzieren, schien das Herabsetzen der Lichtintensität ein überaus vielversprechender Ansatz zu sein. Dieser wurde im Folgenden verfolgt, indem - wie im vorangegangenen Kapitel bereits kurz diskutiert - die in den ersten Versuchen als Strahlungsquelle fungierende Quecksilbermitteldrucklampe durch eine 100 W Wolframglühwendel-Lampe ersetzt wurde. Wie bereits in Abschnitt 3.3 erläutert, emittiert eine Wolframglühwendel neben dem gesamten sichtbaren elektromagnetischen und IR-Spektrum zusätzlich weniger als 1 % UV-Licht. Durch die geringe Anzahl von UV-Quanten war demnach zu erwarten, dass bei Bestrahlung mit der 100-Watt-Glühlampe nur sehr wenige *p*-Chinodimethanmoleküle photoangeregt werden. Dementsprechend niedrig sollte somit die Radikalkonzentration im Reaktionsgemisch ausfallen. Das hätte nach den vorliegenden Erkenntnissen zum Mechanismus der Reaktion zur Folge, dass die Ketten deutlich länger würden. Dies aber setzt voraus, dass sich die bisherigen Überlegungen als richtig erweisen. Umgekehrt würde eine Abweichung vom erwarteten Ergebnis aufs Neue die Frage nach der Arbeitshypothese zum Initiierungs- und Reaktionsmechanismus aufwerfen.

Die hier verfolgte Strategie zur Steigerung der Molmassen der PPV-Makromoleküle stellte sich tatsächlich als zielführend und erfolgreich heraus: Durch Bestrahlung von *p*-Chinodimethanlösungen mit der 100 W-Glühwendellampe konnte reproduzierbar sehr hochmolekulares PPV gewonnen werden. Die zahlenmittleren Molekulargewichte konnten bis auf Werte von $M_n = 834\,000$ g/mol gesteigert werden (Abb. 3.4.1). Die Radikalkonzentration konnte durch die 100 W-Birne offensichtlich sogar so weit herabgesetzt werden, dass selbst bei einer Monomerkonzentration von nur 0.01 mmol/mL hochmolekulare PPVs erzeugt werden konnten. Dies war bei Bestrahlungen mit der Quecksilbermitteldrucklampe in keinem Fall möglich gewesen. Somit war das wichtige Ziel, mittels Photoinitiation hochmolekulares PPV zu generieren, erreicht worden.

3.5. Defekt-reduzierte PPVs durch Photoinitiation

Bei einer klassischen, durch thermische Energie initiierten GILCH-Reaktion treten im resultierenden PPV definierte, sehr charakteristische Defektstrukturen auf (Abschnitt 2.6.2). Sie entstehen beispielsweise beim Initiierungsschritt, während des Kettenwachstumprozesses durch irreguläre Kopf-Kopf- bzw. Schwanz-Schwanz-Verknüpfungen und durch Rekombinationsereignisse der radikalischen Kettenenden. Der Prozentsatz an Defekteinheiten beläuft sich dabei typischerweise auf etwa 5 %. Einige der so resultierenden Defekte, insbesondere der Vinylhalogendefekt, sind in erheblichem Maß für die begrenzte Lebensdauer eines Devices verantwortlich, in dem die entsprechenden defekthaltigen Polymere verbaut sind. Es ist daher von großem Interesse, die Defektbildung zu unterdrücken - zumindest derjenigen Defekte, die sich nachteilig auf die Performance der Materialien im Bauteil auswirken - und somit konstitutionell wesentlich einheitlicheres PPV anzustreben. In diesem

Zusammenhang wurden die folgenden Überlagerungen angestellt: Die photoinitierte GILCH-Polymerisation wird notwendigerweise bei sehr tiefen Temperaturen durchgeführt, da nur dort die thermisch induzierte Konkurrenzreaktion wirkungsvoll unterdrückt werden kann. Weiterhin ist zu erwarten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des bei tiefen Temperaturen erfolgenden photoinduzierten Prozesses im Vergleich zur thermischen Variante deutlich langsamer ist, dafür aber die einzelnen Reaktionsereignisse deutlich selektiver erfolgen. Das ließ beispielsweise darauf hoffen, dass die thermodynamisch ungünstigen Kopf-Kopf- bzw. Schwanz-Schwanz-Verknüpfungen der Monomerbausteine bei tiefen Temperaturen weniger wahrscheinlich, evtl. sogar komplett unterdrückt werden. Dies hätte dann zur Folge, dass deutlich weniger Defekte im Material auftreten.

Zur Detektion von Fehlstellen wurden die synthetisierten PPVs üblicherweise mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Es konnten aufgrund der begrenzten Löslichkeit bzw. der zu starken Signalverbreiterung bei höheren Polymerkonzentrationen jeweils nur wenige Milligramm einer Polymerprobe untersucht werden. Dadurch war es auch nur in besonderen Einzelfällen möglich, ^{13}C -NMR-Spektren einer solchen Qualität (Signal-Rausch-Verhältnis) aufzunehmen, dass eine Defektanalytik möglich wurde. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit fast ausschließlich ^1H -NMR-Spektren der gewonnenen PPVs zur Diskussion der Defekthäufigkeit herangezogen.

Es war bereits im Vorfeld festgestellt worden, dass PPVs, die durch Photoinitiation mit Hilfe der Quecksilbermitteldrucklampe gewonnen wurden, konstitutionell dieselben Defektstrukturen aufweisen wie thermisch generierte PPVs.¹⁰² Auch die Konzentration der Fehlstellen in den Polymerketten war in etwa vergleichbar mit der der thermisch erzeugten PPVs. Einerseits war dies eine prinzipiell hilfreiche Feststellung, weil es dadurch wahrscheinlicher wurde, dass thermische wie photoinduzierte Polymerisation in vielen Details nach gleichen Reaktionsmechanismen erfolgen. Zusätzlich konnte argumentiert werden, dass die photochemisch erzeugten PPVs trotz der sehr intensiven und energiereichen Bestrahlung bei ihrer Synthese - was grundsätzlich auch zu verstärktem Aufkommen von Nebenreaktionen und Defektstrukturen hätte führen können - den herkömmlich thermisch generierten PPVs in nichts nachstanden: Im ^1H -NMR-Spektrum sind die charakteristischen Defektstrukturen in den typischen relativen Intensitäten deutlich erkennbar (Abb. 3.5.1).

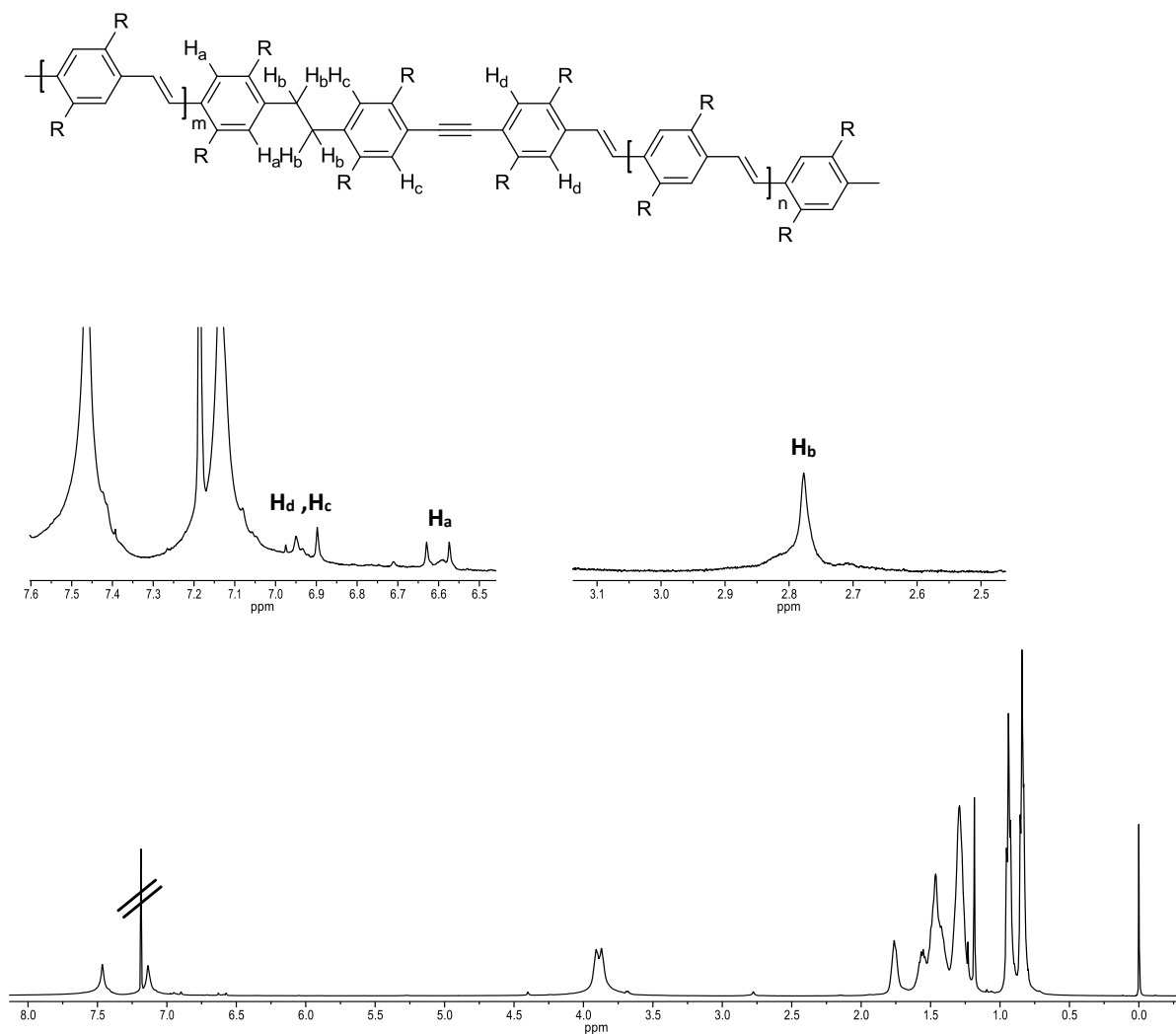


Abb. 3.5.1: ^1H -NMR-Spektrum eines EHO-PPVs, das photochemisch mit der Quecksilbermitteldrucklampe initiiert wurde. Markierte Signale stammen vom Lösungsmittel.

Im Bereich von ungefähr 6.5 bis 7.0 ppm sind die Signale zu sehen, die von den aromatischen Protonen in unmittelbarer Nachbarschaft zum TBB-Defekt verursacht werden. Desweiteren ist das Signal der Protonen H_b der Alkylgruppe bei 2.8 ppm deutlich zu erkennen (Abb. 3.5.1). Der Bromvinyldefekt, der sich maßgeblich für die begrenzte Lebensdauer eines OLED-Devices verantwortlich zeigt, ist im Bereich von 7.0 bis 7.5 zu erwarten und dort leider unter den Signalen der aromatischen und vinyllischen Protonen verborgen.

Ein Ziel dieser Arbeit war es unter anderem gewesen, die photoinitierte GILCH-Reaktion dahingehend zu modifizieren, dass in Bezug auf Fehlstellen substanziell verbesserte PPVs erhalten werden können. Bei der Bestrahlung mit einer Quecksilbermitteldrucklampe werden aber offensichtlich sehr viele Radikale im Reaktionsgefäß erzeugt. Die angeregten Moleküle und somit auch die größere Zahl an gleichzeitig wachstumsaktiven Radikalketten treffen somit häufig aufeinander und reagieren schnell beispielsweise unter Radikalrekombination ab. Dies führt in der Folge zu einem Teil der unerwünschten Defektstrukturen. Somit scheint folglich trotz tiefer Temperaturen in Bezug auf die

Defektfreiheit nicht viel gewonnen zu sein, selbst wenn seitens der Monomeradditionsschritte eine höhere Selektivität erzielt worden sein sollte. Grundsätzlich anders und viel besser sollte es sich jedoch verhalten, wenn die Wolframglühwendel einer konventionellen Glühbirne als Lichtquelle verwendet wird. Diese sendet im Vergleich zu einer Quecksilbermitteldrucklampe sehr viel weniger und zusätzlich auch nicht so energiereiche (kurzwellige) UV-Quanten aus. Es wurde also erwartet, dass durch die niedrigere Intensität und geringere Energie viel weniger Radikale im Reaktionsgemisch entstehen und es auch zu weniger radikalinduzierten Nebenreaktionen kommt. Die reaktiven Kettenradikale sollten zusätzlich deutlich seltener aufeinander treffen und miteinander reagieren können. Zusätzlich sollte so bei Verwendung der klassischen Glühwendellampe als Lichtquelle die geringere Reaktionsgeschwindigkeit und höhere Selektivität der Monomeradditionsschritte zugunsten der energetisch günstigeren Kopf-Schwanz-Verknüpfungen besser erkennbar und nutzbar werden. Diese Faktoren hätten somit insgesamt den erwünschten Effekt, dass deutlich weniger Defektstrukturen im Material zu finden sein müssten.

Es wurden daraufhin systematisch weitere GILCH-Polymerisationen durchgeführt, die bei tiefen Temperaturen mittels Photoinitiation durch eine 100 W-Glühwendellampe ausgelöst wurden. Im Anschluss wurden die durchweg sehr hochmolekularen PPV-Materialien ^1H -NMR-spektroskopisch hinsichtlich ihrer Defekte untersucht und mit PPVs verglichen, die mittels Bestrahlung mit der Quecksilbermitteldrucklampe hergestellt worden waren. Anhand der NMR-Spektren konnte eindeutig bestätigt werden, dass durch die Verwendung der Wolframglühwendellampe PPVs mit erheblich weniger Defektstrukturen generiert werden (Abb. 3.5.2). Sowohl im aromatischen Bereich bei 6.5 bis 7.0 ppm als auch im Hochfeldbereich bei 2.8 ppm sind nahezu keine Signale erkennbar, die auf die typischen Fehlstrukturen in GILCH-PPVs schließen lassen. Somit war das Ziel, mittels Photopolymerisation hochmolekulares und gleichzeitig deutlich defektreduziertes PPV zu gewinnen, vollumfänglich erreicht worden.

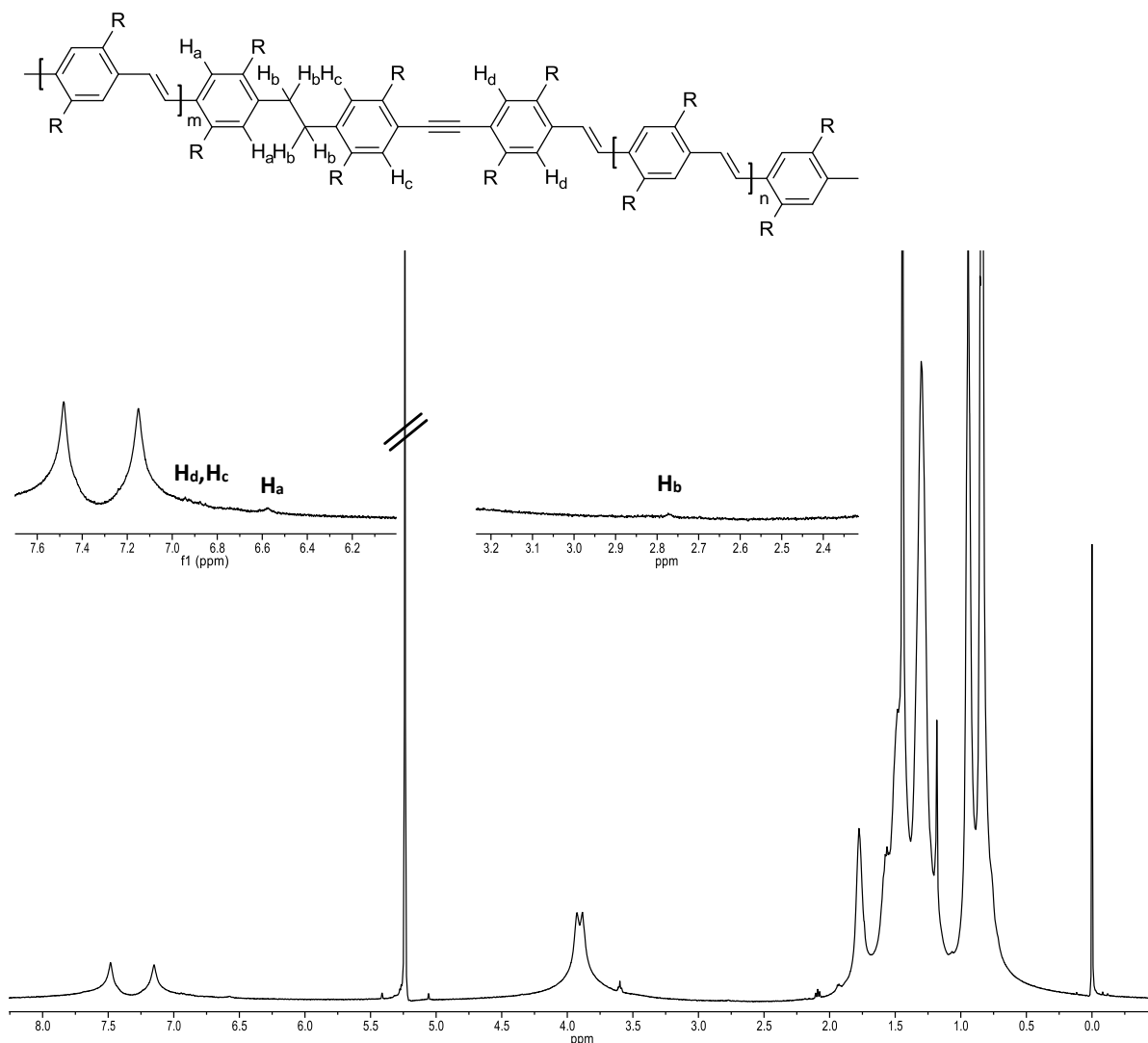


Abb. 3.5.2: ^1H -NMR-Spektrum eines defektreduzierten EHO-PPVs, das durch Bestrahlung mit einer 100 W-Glühlampe gewonnen werden konnte. Markierte Signale stammen vom Lösungsmittel.

3.6. Defekt-reduziertes EHO-PPV: Performance im Device

Es kann nach dem bis hier gegebenen Erkenntnisstand davon ausgegangen werden, dass durch den Einsatz einer Wolframglühlampe anstatt einer Quecksilbermitteldrucklampe die stationäre Radikalkonzentration während der Photopolymerisation wie auch die Radikalbildungsgeschwindigkeit erheblich herabgesetzt werden konnten. Aus noch nicht völlig verstandenen Gründen konnte dadurch sehr hochmolekulares PPV erhalten werden. Die Analyse durch ^1H -NMR-Spektroskopie ergab weiterhin eindeutig, dass wiederum entsprechend der Erwartung PPVs mit deutlich weniger Defektstrukturen entstanden waren. Es ist bekannt, dass die Defektstrukturen des als funktionales Material verbauten PPVs maßgeblich für die Performance einer OLED verantwortlich sind.⁸⁹ Um nun das aus den verschiedenen GILCH-Prozessen erhaltene Material auch dahingehend zu prüfen, wurde es in OLEDs als emittierende Schicht verbaut und die Leistungsparameter getestet. Dabei konnte festgestellt

werden, dass sich das unter Idealbedingungen photoinduziert hergestellte PPV bezüglich Ladungsdichte, Leuchtdichte, Leuchteffizienz und Energieeffizienz analog verhält wie thermisch synthetisiertes EHO-PPV. Das Augenmerk sollte hier jedoch besonders auf der Lebensdauer des Devices liegen.

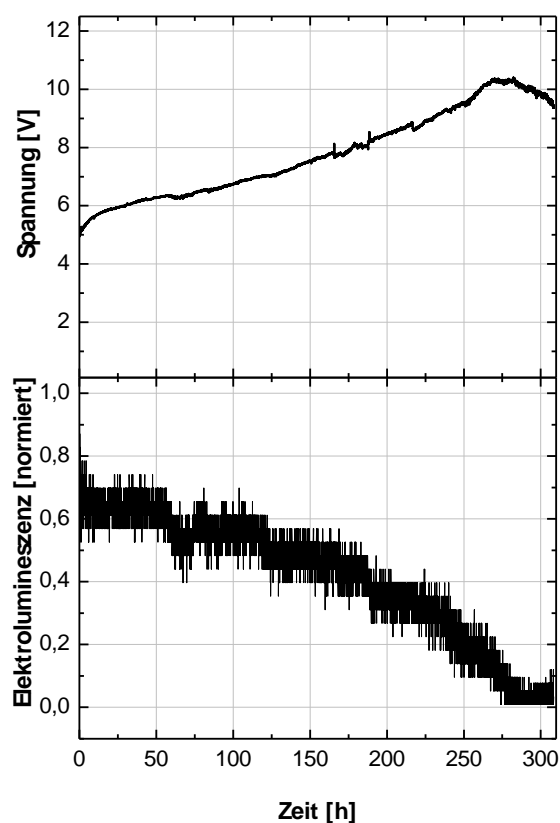


Abb. 3.6.1: Lebensdauerermessung einer Leuchtdiode aus durch Photoinitiation gewonnenen hochmolekularen und defektreduzierten EHO-PPVs.

In der Literatur wird beschrieben, dass der Restbromgehalt eines durch die klassische GILCH-Route generierten EHO-PPVs mit der Reaktionszeit korreliert. Es wird berichtet, dass die PPVs, die am wenigsten Brom enthalten, die längsten Lebensdauern zeigen.⁸⁹ Die Lebensdauer hatte im besten Fall einen Wert zwischen 250 bis 300 h. Im Vergleich dazu konnten für das hochmolekulare EHO-PPV, welches laut NMR-spektroskopischer Untersuchung sehr wenige Defektstrukturen aufzuweisen hatte, Lebensdauern von etwa 150 bis 200 h gemessen werden (Abb. 3.6.1). Diese Tatsache widerspricht der ursprünglichen Erwartung einer Verbesserung hinsichtlich des Ablebeverhaltens.

Es ist nachgewiesen, dass die Anzahl der Bromvinyl-Gruppen maßgeblich für die Lebensdauer eines OLED-Bauteils verantwortlich ist.⁸⁹ Das Vorhandensein von Bromvinyl-Gruppen konnten über die ¹H-NMR-Spektroskopie nicht völlig ausgeschlossen werden. Deren Signale liegen nämlich genau im Bereich der vinyli-schen und aromatischen Protonen und überlagern sich dementsprechend mit diesen.

Es könnte also sein, dass sich im Polymer noch eine Anzahl von nicht detektierten Bromvinylgruppen befunden haben, die das frühe Versagen der Diode zu verantworten hatten. Das frühe Ableben könnte sich jedoch auch über die experimentelle Vorgehensweise bei dieser Synthesevariante erklären lassen: In der photochemischen Variante der GILCH-Reaktion wird die Reaktionsmischung mit TEMPO gequenchet, sobald die Bestrahlung beendet ist, also noch bei sehr tiefer Temperatur. Dadurch wird während des Auftauvorganges eine thermische Polymerisation von ggf. verbliebenem *p*-Chinodimethan verhindert. Durch dieses Vorgehen werden vermutlich auch Polymerketten mit TEMPO-Molekülen geendcappt. Es ist denkbar, dass diese TEMPO-Endgruppen einen ähnlichen Effekt im Bauteilverhalten auslösen wie Bromvinylgruppen. Auch die nachfolgende thermische Behandlung der fertigen PPVs mag sich in Details von der unterscheiden, die bei der thermischen GILCH-Synthese realisiert ist. Diese Gedanken zu den Ursachen des etwas früheren Versagens der Bauteile aus photochemisch hergestelltem GILCH-PPV sind allerdings nur als erste Denkansätze zu verstehen. Die Analyse der genauen Ursachen braucht in Zukunft weitere systematische Studien, die jedoch nicht Gegenstand dieser vorrangig auf mechanistische Aspekte ausgerichteten Arbeit waren.

3.7. Korrelation zwischen Bestrahlungszeit und mittlerem Molekulargewicht

Es wurde am Beginn dieser Dissertation bereits die Vermutung dargelegt, dass ein Zusammenhang zwischen der Bestrahlungszeit und den mittleren Molmassen der resultierenden PPVs bestehen könnte (Abschnitt 2.6.4). Hintergrund davon war, dass die Photopolymerisationen anfangs jeweils mit einer UV-Tauchsonde UV-Vis-spektroskopisch verfolgt wurde. Mit zunehmender Reaktionszeit vergrößerte sich die Extinktion der Absorptionen des PPVs im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Dadurch konnte sicher geschlussfolgert werden, dass im Laufe der Reaktion sukzessive immer mehr PPV entsteht. Bemerkenswert war jedoch, dass sich die Extinktion nicht weiter vergrößerte, sobald die Lichteinstrahlung unterbrochen wurde. Die diradikalische Natur der wachsenden Spezies und das Fehlen direkter Reaktionspfade zum Verschwinden der radikalischen Kettenenden hätten eigentlich erwarten lassen, dass zumindest eine gewisse Zeit nach Abschalten der Lichtquelle das Kettenwachstum noch weiterläuft. Daher wurde die Vermutung aufgestellt, dass nicht nur die Initiierungsreaktion lichtinduziert ist, sondern auch das Kettenwachstum selbst nur dann stattfindet, wenn Licht eingestrahlt wird (Abschnitt 2.6.4). Die Annahme einer Voraktivierung von Kettenende oder Monomer vor dem eigentlichen Wachstumsschritt war dabei eine der Hypothesen. Aus dieser Argumentation wiederum würde dann beispielsweise folgen, dass auch die Kettenlänge der resultierenden PPVs abhängig von der Bestrahlungsdauer sein müsste. Um diese Zusammenhänge genauer zu untersuchen, stellte sich die *in situ* UV-Vis-Spektroskopie letztlich als in ihrer Aussagekraft sehr begrenzt heraus: Das effektiv konjugierte π -Elektronensystem des PPVs, d.h. dessen Konjugationslänge, erstreckt sich über nur wenige Wiederholungseinheiten der Kette. Die Position der

Absorptionen und die Größe der Extinktion kann also lediglich eine Auskunft über einerseits das Erreichen einer Kettenlänge im Bereich der Konjugationslänge und andererseits die Konzentration an farbgebenden Wiederholungseinheiten geben, nicht aber über die jeweils erreichte Gesamtlänge der PPV-Ketten.

Die genaue Kenntnis der Korrelation von Bestrahlungszeit und mittlerem Polymerisationsgrad war somit sowohl im Hinblick auf die zu klärenden mechanistischen Fragestellungen wie auch später bezüglich der praktischen Anwendung der photoinitiert hergestellten GILCH-PPVs unerlässlich. Nur so kann beispielsweise vorausgesagt werden, wie lange unter welchen Bedingungen bestrahlt werden muss, um die gewünschte Kettenlänge zu erzielen. Zudem ist die Aufklärung der hier adressierten Zusammenhänge deshalb essentiell, da daraus wesentliche Einsichten in die Details des Reaktionsmechanismus erwartet wurden.

Wie erwähnt, hatte sich die *in situ*-UV-Vis-Spektroskopie als nur begrenzt brauchbar herausgestellt, um die Zusammenhänge von Bestrahlungszeit und Kettenlänge zu analysieren. Es war folglich notwendig, eine für diese Fragestellung geeignete Methodik zu entwickeln, mit der das Kettenwachstum selbst zuverlässig direkt verfolgt werden kann. Als zielführend hatte sich hier schließlich gezeigt, während der Photopolymerisationen nach bestimmten Bestrahlungsintervallen systematisch Proben zu entnehmen. Diese wurden mit TEMPO bereits bei tiefer Temperatur gequencht. Die Proben wurden auf RT erwärmt, um die polymeranaloge Dehydrobromierung zu gewährleisten. Eine spezielle thermische Nachbehandlung zu diesem Zweck erfolgte nicht, da das an dieser Stelle zu keiner Verbesserung der analytischen Ergebnisse beigetragen hätte. Im Anschluss wurde nach entsprechender Aufarbeitung das Molekulargewicht bestimmt. Mit Hilfe eines Testversuchs konnte gezeigt werden, dass die gewählte Methode zuverlässig ist. Dazu wurde in üblicher Vorgehensweise eine EHO-*p*-Chinodimethanolösung präpariert. Dann wurde dieser Lösung bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C} < T < -80\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Probe mit einer Spritze entnommen, ohne dass die Lösung zuvor bestrahlt worden war. In der Spritze befand sich vorgelegt eine TEMPO-Lösung, sodass das sich in der Probe befindende Chinodimethan zu keinem Zeitpunkt eine thermisch induzierte Polymerisation eingehen konnte, da alle potentiell thermisch entstehenden Radikale sofort vom TEMPO gequencht wurden. Es konnte aus dieser Probe tatsächlich keine Spur von PPV durch Ausfällen isoliert werden. Zu demselben Befund kam eine entsprechende ^1H -NMR-spektroskopische Messung: Hier konnten keine typisch verbreiterten Signale detektiert werden, die auf das Vorhandensein von PPV hätten zurückgeführt werden können (Abb. 3.7.1). Damit war sichergestellt, dass bei der hier gewählten Technik der Probenentnahme kein PPV durch thermisch initiierte Polymerisation entsteht, das die Ergebnisse verfälschen könnte.

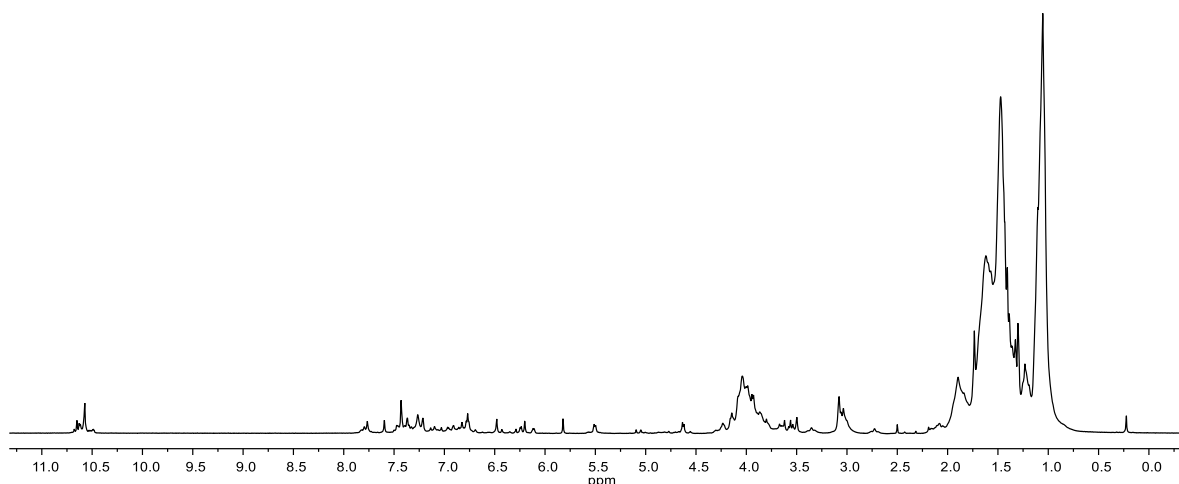


Abb. 3.7.1: ^1H -NMR-Spektrum der *p*-Chinodimethanolösung, die vor der Bestrahlung mit einer Spritze entnommen und mit TEMPO gequencht worden war. Die typischen PPV-Signale sind nicht vorhanden.

Durch verschiedene experimentelle Serienversuche wurde im Anschluss genau untersucht, in welcher Weise sich der Polymerisationsgrad mit der Bestrahlungsdauer entwickelt. Zu Beginn wurde postuliert, dass eine GILCH-Photopolymerisation nach ca. 90 min Gesamtbestrahlungsdauer abgeschlossen ist (Abschnitt 2.6.5). Zum einen könnte dies bedeuten, dass die Ketten nach 90 min Lichteinstrahlung auf ihre maximale Länge angewachsen sind, zum anderen, dass der Monomerumsatz nach dieser Zeit komplettiert ist. Nach dieser Theorie müssten sich beispielsweise nach nur 40 min Bestrahlungszeit in der Reaktionsmischung im Mittel kürzere Ketten befinden als nach der vollen Bestrahlungszeit von 90 min. Diese Hypothese wurde nachfolgend als erstes überprüft. Dazu wurde eine Photopolymerisation mit einer Gesamtbestrahlungsdauer von 100 min durchgeführt. Als Lichtquelle für die Bestrahlungen diente hier wieder die Mitteldruckquecksilberlampe. Dem Reaktionsgemisch wurden nach 40 min, 70 min und 100 min Proben entnommen und nach geeigneter Aufarbeitung die jeweils vorliegenden mittleren Molmassen per GPC bestimmt. Das Restvolumen in der Reaktionsapparatur wurde als Gegenprobe ebenfalls gequencht und das mittlere Molekulargewicht der hieraus erhaltenen PPVs ermittelt. Die Ergebnisse zeigten eindeutig, dass entgegen der auf obiger Hypothese beruhenden Erwartung bereits durch eine 40-minütige Lichteinstrahlung PPVs mit gleich hohen mittleren Molmassen wie nach 70 min und 100 min erhalten wurden (Tab. 3.7.1, Abb 3.7.2). Mit diesem sehr gut reproduzierbaren Befund konnte die ursprüngliche Annahme, dass erst nach 90 min Bestrahlungsdauer die maximale Kettenlänge der PPVs erreicht wird, nicht aufrechterhalten werden. Vielmehr deuteten die Ergebnisse an, dass der Polymerisationsgrad weitestgehend unabhängig von der Bestrahlungsdauer ist, solange eine Mindestbestrahlungsdauer auf die Monomerlösung einwirkt. Die konkrete Versuchsdurchführung lies es allerdings leider nicht zu, dass aus den zwischenzeitig gezogenen Proben das PPV quantitativ abgetrennt werden konnte. Über

die Entwicklung der Ausbeuten im Verlauf der Photopolymerisation kann an dieser Stelle daher keine Aussage getroffen werden.

Tab. 3.7.1: Erstes Bestrahlungsexperiment zur Untersuchung der Korrelation von Bestrahlungszeit und mittlerer Molmasse. Es wurde insgesamt 100 min bestrahlt. Nach 40 min, 70 min und 100 min wurden Proben entnommen und die mittleren Molmassen bestimmt. Im hier gezeigten Experiment variieren die mittleren Molekulargewichte nicht mit der Bestrahlungsdauer.

Bestrahlungsintervall einzeln [min]	Bestrahlungszeit gesamt [min]	M_n	M_w
40	40	46 000	363 000
30	70	44 000	364 000
30	100	41 000	344 000
gequenchtes Restvolumen	100	44 000	397 000

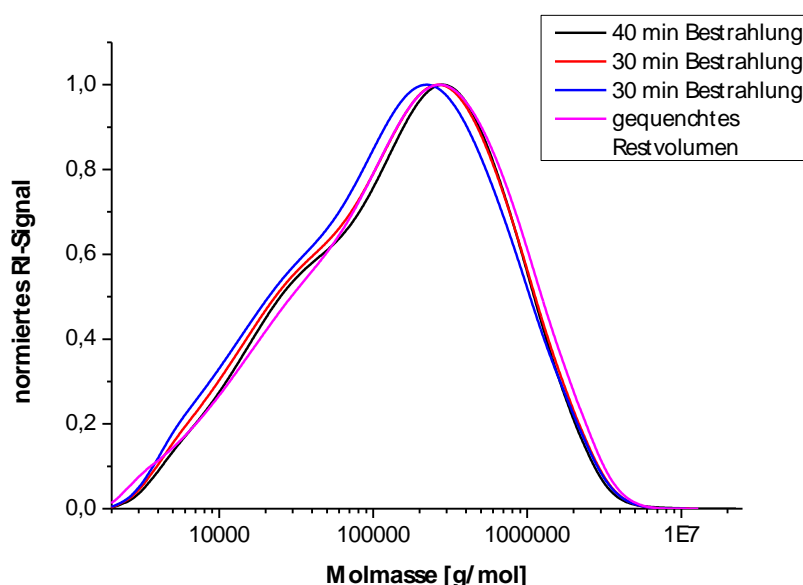


Abb. 3.7.2: Molmassenverteilungen nach 40 min, 70 min und 100 min Bestrahlung. In der Legende ist die Dauer der einzelnen Bestrahlungsintervalle angegeben. In der Summe sind es 100 min Bestrahlungsdauer. Das in der Reaktionsapparatur verbliebene Restvolumen wurde aus Vergleichszwecken mit TEMPO gequenchet und die mittlere Molmasse durch GPC bestimmt.

Um die gewonnenen Erkenntnisse zu erhärten, wurden nachfolgend weitere Photopolymerisationen durchgeführt. Nun wurde die Gesamtbestrahlungsdauer jedoch erheblich herabgesetzt. Anstatt 100 min wurde nun in einem Experiment insgesamt 40 min und in einem weiteren insgesamt nur 20 min bestrahlt. Während der Polymerisation wurden jeweils nach bestimmten Zeitabständen Proben entnommen. Wenn die Kettenlängen tatsächlich - wie zuletzt geschlussfolgert - unabhängig von der Bestrahlungsdauer sind, dann war zu erwarten, dass sich die mittleren Molmassen in allen Proben kaum voneinander unterscheiden würden, sondern sich vielmehr alle in der gleichen Größenordnung

bewegen sollten. Genau das konnte durch die Photopolymerisation, bei der insgesamt 40 min bestrahlt worden war, auch gezeigt werden (Tab. 3.7.2, Abb. 3.7.3). Für die mittleren Molmassen waren nach 10 min, 20 min, 30 min und 40 min Lichteinstrahlung jeweils gleiche Werte bestimmt worden.

Tab. 3.7.2: Zweites Bestrahlungsexperiment zur Untersuchung der Korrelation von Bestrahlungszeit und mittlerer Molmasse. Es wurde insgesamt 40 min bestrahlt. Nach 10 min, 20 min, 30 min und 40 min wurden Proben entnommen und die mittleren Molmassen bestimmt. Im hier gezeigten Experiment variieren die mittleren Molekulargewichte nicht mit der Bestrahlungsdauer.

Bestrahlungsintervall [min]	Bestrahlungszeit gesamt [min]	M_n	M_w
10	10	52 000	257 000
10	20	45 000	236 000
10	30	39 000	203 000
10	40	34 000	197 000
gequenchtes Restvolumen	40	33 000	203 000

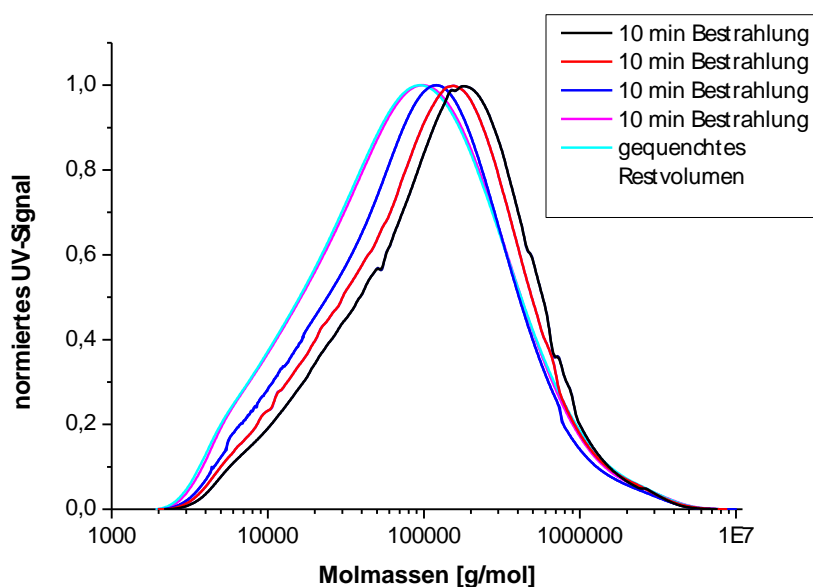


Abb. 3.7.3: Molmassenverteilungen nach 10 min, 20 min, 30 min und 40 min Bestrahlung. In der Legende ist die Dauer der einzelnen Bestrahlungsintervalle angegeben. In der Summe sind es 40 min Bestrahlungsdauer. Das in der Reaktionsapparatur verbliebene Restvolumen wurde zum Vergleich mit TEMPO gequenchet und die mittlere Molmasse durch GPC bestimmt.

Auch die Polymerisation, bei der insgesamt nur 20 min bestrahlt worden war, lieferte dasselbe Ergebnis. Hier waren nach 5 min, 10 min, 15 min und 20 min Proben entnommen worden. Alle mittleren Molmassen bewegten sich erneut in der gleichen Größenordnung (Tab. 3.7.3, Abb. 3.7.4). Es konnte durch diese Ergebnisse eindeutig gezeigt werden, dass der Polymerisationsgrad

überraschenderweise fast völlig unabhängig von der Dauer ist, mit der die *p*-Chinodimethanolösung mit Licht bestrahlt wird.

Tab. 3.7.3: Drittes Bestrahlungsexperiment zur Untersuchung der Korrelation von Bestrahlungszeit und mittlerer Molmasse. Es wurde insgesamt 20 min bestrahlt. Nach 5 min, 10 min, 15 min und 20 min wurden Proben entnommen und die mittleren Molmassen bestimmt. Im hier gezeigten Experiment variieren die mittleren Molekulargewichte nicht mit der Bestrahlungsdauer.

Bestrahlungsintervall [min]	Bestrahlungszeit gesamt [min]	M_n	M_w
5	5	91 000	504 000
5	10	82 000	486 000
5	15	104 000	618 000
5	20	79 000	450 000
gequenhtes Restvolumen	20	113 000	778 000

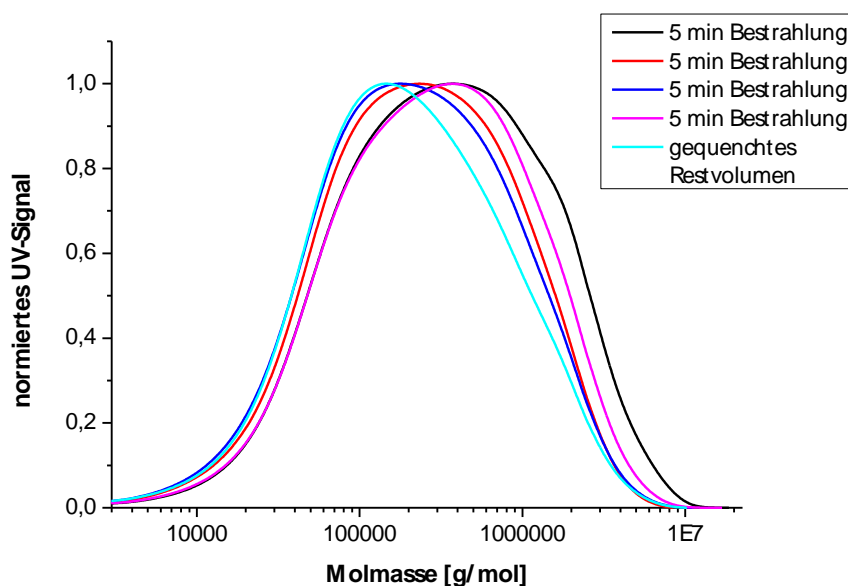


Abb. 3.7.4: Molmassenverteilungen nach 5 min, 10 min, 15 min und 20 min Bestrahlung. In der Legende ist die Dauer der einzelnen Bestrahlungsintervalle angegeben. In der Summe sind es 20 min Bestrahlungsdauer. Das in der Reaktionsapparatur verbliebene Restvolumen wurde aus Vergleichszwecken mit TEMPO gequencht und die mittlere Molmasse durch GPC bestimmt.

Damit hatten sich die oben erläuterten Zweifel an den Schlussfolgerungen, die anfänglich aus den Ergebnissen der *in situ* UV-Vis-Spektren abgeleitet worden waren, als berechtigt erwiesen. Auch die alternative Annahme von bei den gegebenen tiefen Temperaturen „schlafender Polymerketten“, die erst durch Lichteinstrahlung zum Kettenwachstum angeregt würden, war ebenfalls unmissverständlich widerlegt worden. Die neuen experimentellen Daten ließen vielmehr einen anderen Mechanismus als wahrscheinlich erscheinen: Durch Lichteinstrahlung werden im Reaktionsgemisch Radikale erzeugt,

die umgehend die Polymerisation der *p*-Chinodimethan-Monomere initiieren. Die Lichteinstrahlung hat jedoch auf die der Initiierung folgende Propagation der Ketten scheinbar keinerlei Einfluss. Deren Geschwindigkeit ist vielmehr maßgeblich von der Konzentration an Radikalen, die sich im Gemisch befindet, bestimmt. Da weiterhin die Kettenlänge der final resultierenden PPVs offensichtlich unabhängig von der Bestrahlungsdauer ist, muss das Kettenwachstum somit selbst bei diesen sehr niedrigen Temperaturen ein Prozess sein, der sich auf einer extrem kurzen Zeitskala abspielt. (Eine weitere zentrale Frage, nämlich warum das Kettenwachstum im Dunkeln scheinbar sofort stoppt, konnte damit jedoch noch nicht geklärt werden.)

3.8. Photopolymerisation zum Precursorpolymeren PPBr

Bei den im letzten Abschnitt beschriebenen Experimenten waren beim Entnehmen der Proben verschiedene interessante und teils überraschende Beobachtungen gemacht worden. Die daraus gezogenen Schlussfolgerungen werden im Folgenden weitergehend erläutert und abgesichert. Sie sind die Grundlage für detailliertere mechanistische Überlegungen zur photoinitiierten GILCH-Reaktion, die im Anschluss durch entsprechende Experimente verifiziert werden sollten.

Bei jeder GILCH-Photopolymerisation wurde zunächst die Monomerlösung mit einem Ethanol-Stickstoff-Bad auf $-100\text{ }^{\circ}\text{C} < T < -80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Dann erst wurde die Basenlösung, ebenfalls vorgekühlt, zugegeben. Das resultierende Monomer-Basengemisch wurde anschließend mindestens 30 min bei diesen tiefen Temperaturen gerührt. Dadurch sollte sichergestellt werden, dass das Monomere quantitativ in die chinoide Zwischenstufe, das *p*-Chinodimethan, umgewandelt, die Polymerisation zum PPV selbst allerdings unterdrückt wird. Auf diese Weise wurde das *p*-Chinodimethan als eigentliches Monomer der GILCH-Synthese nahezu rein erzeugt und konnte anschließend gezielt mit Licht bestrahlt werden, um durch Photoinitiation den Polymerisationsvorgang zu starten.

Eine *p*-Chinodimethanolösung, die noch keine Bestrahlung mit Licht erfahren hat, weist typischerweise eine leicht gelbliche Farbe auf. Bereits nach einem einzigen Bestrahlungsintervall von nur 5 min. nimmt die Reaktionsmischung eine orange-rote Farbe an, die allerdings noch schwach ist. Diese orange-rote Farbe ist ein Zeichen dafür, dass sich erste PPV-Kettensegmente mit ausgeprägter Konjugation des π -Elektronensystems ausgebildet haben. Demzufolge befindet sich bereits nach einem ersten Bestrahlungsintervall von nur wenigen Minuten etwas PPV im Reaktionsgefäß. Die Anwesenheit von PPV in größerer Konzentration müsste unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine deutliche Erhöhung der Viskosität der Reaktionsmischung zur Folge haben. Auffällig war allerdings, dass sich die Viskosität des Ansatzes trotz der Färbung der Mischung augenscheinlich nicht erhöht hatte. Demnach war zu schlussfolgern, dass - im Einklang mit der nur recht schwachen Färbung - die Konzentration an Polymerketten noch sehr gering war. Im Vergleich dazu verhält es sich bei einer thermischen GILCH-

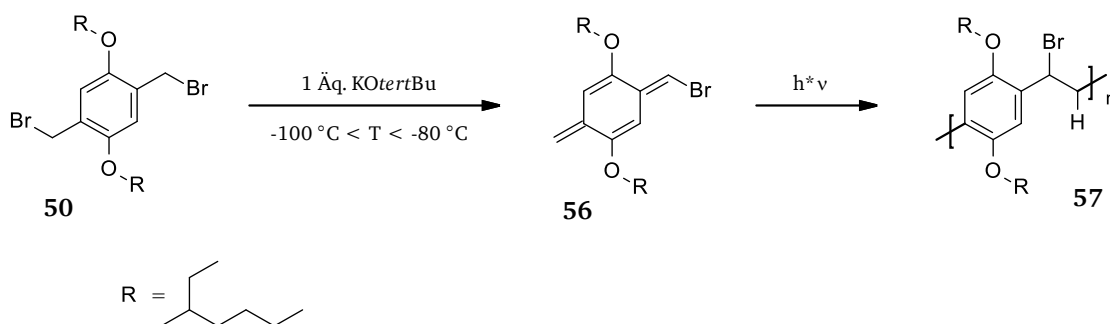
Polymerisation völlig anders, vorausgesetzt, es wird bei gleicher Konzentration gearbeitet. Die Reaktionsmischungen weisen bereits nach wenigen Minuten eine deutlich intensive orange-rote Farbe auf. Damit einhergehend erhöht sich die Viskosität stark, teilweise bis zum Vergellen des gesamten Ansatzes. Dies ist im Einklang damit, dass unter diesen thermisch initiierten Reaktionsbedingungen die Polymerisation (wie auch die nachfolgende Dehydrobromierung) nach ihrem Start ununterbrochen bis zum vollständigen Monomerumsatz durchläuft. Im Falle der photochemisch gestarteten GILCH-Polymerisation stoppen dagegen relevante Reaktionen bei Aussetzen der Bestrahlung.

Zur Untersuchung des Zusammenhanges von Bestrahlungszeit und mittleren Molekulargewicht waren diverse Photopolymerisationen durchgeführt worden (Abschnitt 3.7). Nach diskreten Bestrahlungszeiten wurden den Reaktionsgefäßen Proben entnommen. Dafür wurde eine Spritze mit einer entsprechenden Menge TEMPO-Quenchlösung gefüllt und der Reaktionsmischung ein definiertes Probenvolumen entnommen. Sobald sich diese Probe nach Durchtritt durch die Nadel in der Spritze selbst befand, erfuhr diese keine Kühlung mehr und erwärmte sich. Hierbei wurde (trotz der durch das TEMPO bedingten Färbung der Lösung) beobachtet, dass sich die Farbe der gezogenen Proben stets nach intensiv orange-rot veränderte. Damit einhergehend konnte eine massive Erhöhung der Viskosität der gequenchten Lösung in der Spritze festgestellt werden. Hieraus wurde die Vermutung abgeleitet, dass sich ein Großteil der farbgebenden vinylischen Doppelbindungen erst während des Auftauprozesses ausbildet. Dieser Sachverhalt lässt sich nur auf zwei Arten erklären. Eine Möglichkeit wäre, dass sich im Reaktionsgefäß vor der Probenentnahme nur wenig durch Photoinitiation generiertes PPV befand. In diesem Fall müsste die intensiv-rote Farbe durch PPV hervorgerufen worden sein, das sich durch thermische Initiierung während des Auftauens gebildet hat. Diese Möglichkeit kann jedoch durch den in Abschnitt 3.7 beschriebenen Blindversuch eindeutig widerlegt werden: Während der Probenentnahme wird kein PPV durch thermische Energiezufuhr gebildet. Dies hatten auch entsprechende NMR-Spektren eindeutig untermauert (Abb. 3.7.1). Hieraus wiederum wurde die Schlussfolgerung abgeleitet, dass dem späten Entstehen der orange-roten Färbung und der verzögerten Viskositätssteigerung ein ganz anderer Mechanismus zu Grunde liegen musste.

Die bisherigen Beobachtungen lassen die Hypothese zu, dass in einem ersten Schritt etwas *p*-Chinodimethan durch Absorption von Photonen in einen diradikalischen Zustand überführt wird. Diese Diradikale initiieren anschließend das radikalische Wachstum der Polymerketten durch vielfache Anlagerung von *p*-Chinodimethan-Monomeren an die radikalischen Kettenenden sowie durch gelegentliche Rekombinationsprozesse. Durch diese Anlagerung von *p*-Chinodimethanmolekülen und Rekombinationen wachsen die Ketten in einem offenbar sehr schnellen Prozess zu ihrer vollen Länge heran. Die so entstandenen Polymerketten sind jedoch noch keine PPV-Ketten, sondern die des PPV-Precursorpolymer PPBr, da die finale polymeranaloge Eliminierung von einem Molekül HBr pro Wiederholungseinheit noch nicht stattgefunden hat. Eine solche PPBr-Kette besitzt keine oder nur

wenige fargebende konjugierte Einheiten. Eine solche Lösung von Precursorpolymeren würde also tatsächlich nur den oben beschriebenen schwachen Farbeindruck der Reaktionslösung während der Photopolymerisationen begründen, und ebenso eine plausible Erklärung für die eher geringe Viskosität der Reaktionslösung sein, selbst wenn bereits ein erheblicher Anteil des *p*-Chinodimethans abreagiert haben sollte. Diese Erklärung würde lediglich voraussetzen, dass die polymeranaloge Eliminierung von HBr aus der Precursorpolymerkette, die das fargebende konjugierte π -System des PPVs generiert, bei den bei der Photopolymerisation herrschenden tiefen Temperaturen kinetisch gehemmt ist. Erst das Erwärmen nach der eigentlichen Polymersynthese liefert dann die notwendige thermische Energie, um die polymeranaloge Eliminierung von HBr aus der PPBr-Kette ebenfalls zu gewährleisten. Die Polymerketten werden dadurch intensiv farbig und - aufgrund der zunehmenden Kettensteifigkeit der enthaltenen Makromoleküle - wird die Lösung immer viskoser - in Einklang mit den Beobachtungen. Diese Hypothese galt es daher im Anschluss durch entsprechende Experimente auf ihre Gültigkeit zu überprüfen.

Für eine GILCH-Reaktion zum PPV werden in Bezug auf das Monomere grundsätzlich zwei Äquivalente an Base (in der Regel KO*tert*Bu) benötigt. Ein Äquivalent wird verbraucht, wenn das Ausgangsmaterial **50** durch eine 1-6-Eliminierung in die polymerisationsaktive Monomerspezies, das *p*-Chinodimethan **56**, überführt wird (Schema 3.8.1). Das zweite Äquivalent dient dazu, aus der PPBr-Kette durch Eliminierung von HBr das konjugierte π -Elektronensystem zu generieren. Üblicherweise wird, um beide Schritte zuverlässig zur Vollständigkeit zu führen, in der Praxis mit einem großen Überschuss an Base gearbeitet. Wird die Photopolymerisation dagegen unter Verwendung nur eines Äquivalentes Base durchgeführt, müsste, wenn die polymeranaloge Eliminierung erkennbar langsamer ist als die Kettenwachstumsreaktion, folglich das PPBr-Precursorpolymer **57** mehr oder minder rein erhalten werden. Damit wäre der Beweis der Entkoppelbarkeit von Kettenwachstum und polymeranaloger Eliminierung erbracht. Es wäre zudem zu erwarten, dass trotz der geringeren Basenmenge die volle Kettenlänge erreicht wird, da die vorangegangene Bildung des aktiven Monomers **56** ja vollständig abgelaufen sein müsste.



Schema 3.8.1: Photopolymerisation zum Precursorpolymeren PPBr **57** unter Verwendung von maximal 1 Äq. Base

Zur Vorbereitung der diese Überlegungen stützenden Experimente wurde zunächst das EHO-Monomere **50** mit nur einem Äquivalent Base in einer thermischen GILCH-Reaktion zu PPBr polymerisiert. Dies war notwendig, um grundsätzlich sicherzustellen, dass das EHO-Monomere **50** für eine solche „Precursorroute“ geeignet ist. Dies wurde erfolgreich verifiziert: Das EHO-Monomere ließ sich thermisch in das gelbliche, gummiartige Precursorpolymere PPBr überführen. Dies konnte durch die entsprechenden ^1H -NMR-Spektren untermauert werden (Abb. 3.8.1).

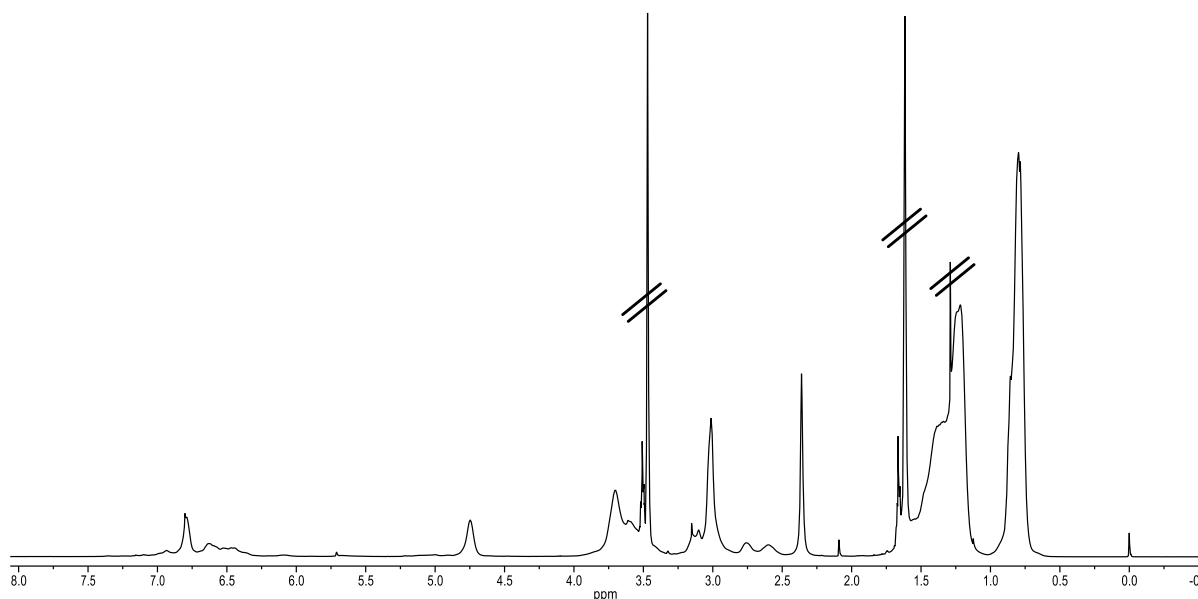


Abb. 3.8.1: ^1H -NMR eines thermisch generierten Precursorpolymeren EHO-PPBr. Markierte Signale stammen vom Lösungsmittel. Im Tieffeld fehlen die ausgeprägten vinylischen Signale, die ein PPV hervorrufen würde. Bei 4.75 ppm deutlich erkennbar sind die charakteristischen Signale der Wasserstoffatome, die an denselben verbrückenden Kohlenstoffatomen gebunden sind wie die noch im PPBr verbliebenen Bromatome.

Zum einen fehlt hier im Tieffeldbereich das für PPVs typische Signal der vinylischen Wasserstoffatome. Zum anderen sind bei einer chemischen Verschiebung von 4.75 ppm deutlich die Wasserstoffatome erkennbar, die an denselben verbrückenden Kohlenstoffen gebunden sind wie die noch verbliebenen Bromatome. Damit war bewiesen, dass das HBr auf diesem Stand der Umsetzung noch nicht aus den Polymerketten eliminiert ist.

Im Anschluss an diese Vorstudien wurden auch die Photo-GILCH-Reaktionen unter Verwendung nur eines Äquivalentes Base durchgeführt. Die entsprechend präparierten *p*-Chinodimethanolösungen wurden bei tiefen Temperaturen bestrahlt. Sowohl durch Bestrahlung mit der UV-Lampe als auch mit der 100 W-Glühbirne konnte erfolgreich PPBr synthetisiert werden. Nach mehreren Tagen Rühren in Methanol konnten die synthetisierten Polymere als gelbe, gummiartige Produkte ausgefällt werden. Die Polymere waren im Vergleich zu PPV sehr gut löslich. Diese Eigenschaft ist darauf zurückzuführen, dass im Precursorpolymeren im Vergleich zu PPV viel mehr Konformationsfreiheitsgrade vorhanden sind. Die Ketten sind also trotz der großen Br-Substituenten deutlich flexibler als die der PPVs. Bei den

Synthesen war allerdings auffallend, dass nur geringe Ausbeuten von maximal 32 % an Polymer erzielt werden konnten. Diese Ergebnisse lassen sich jedoch unter Verweis auf die Literatur, wo durch die Anwendung der Halogen-Precursor-Route ebenfalls geringe Polymerausbeuten beschrieben werden, einordnen.⁷¹

Wie bereits kurz erwähnt, gelang die photoinduzierte Synthese von PPBr sowohl mit der Mitteldruckquecksilber-Lichtquelle als auch mit der 100 W-Glühlampe. Die Molmassenbestimmung erfolgte jeweils mit Hilfe der GPC. Es wurde dabei mit Polystyrolstandards kalibriert. Unter Verwendung der Glühlampe konnte ein PPBr-Polymer mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 88 000 g/mol hergestellt werden (Abb. 3.8.2). Allgemein kann gesagt werden, dass die mittleren Molmassen der gewonnenen Precursorpolymere unerwartet kleine Werte annahmen. Es kam daher die Überlegung auf, dass das hydrodynamische Volumen von PPBr stärker von Polystyrol abweicht als vermutet, das PPBr bei gegebener Kettenlänge also ein deutlich geringeres hydrodynamisches Volumen einnimmt als PS oder gar das finale PPV. Das hätte zur Folge, dass die hier gemessenen mittleren Molekulargewichte verfälscht sind und die tatsächlichen Molmassen deutlich unterschätzen. Zukünftig empfiehlt es sich daher, PPBr mittels der Absolutmethode GPC-MALLS eingehender zu analysieren, um die korrekten mittleren Molekulargewichte auch für die Precursor-Polymere zu erhalten.

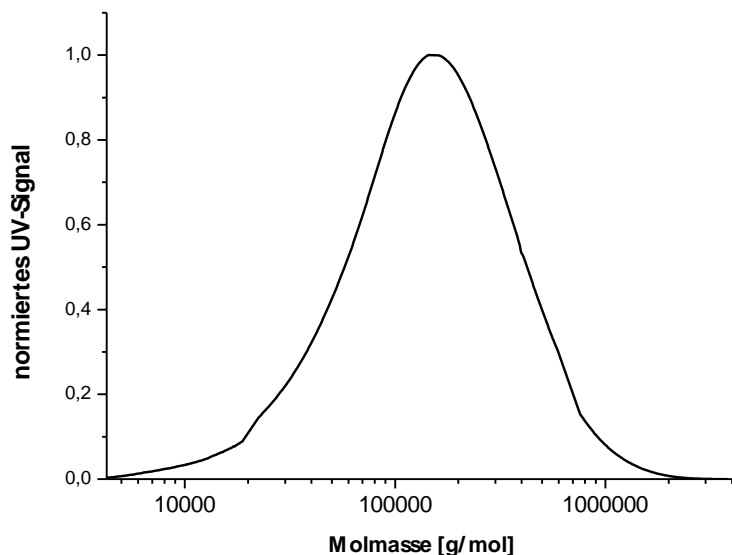


Abb 3.8.2: GPC eines mit der 100 W-Lampe photoinduzierten PPBr

Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Materials zeigt deutlich, dass es sich um die Substanz PPBr handelt (Abb. 3.8.2). Die dem Polymer zuzuschreibenden Signale sind polymercharakteristisch verbreitert. Im Bereich von 6.30-6.80 ppm befinden sich die Signale der aromatischen Protonen sowie ein geringer Anteil an bereits entstandenen vinylischen Einheiten, die auch die gelbe Farbe des PPBr

verursachen. Besonders hervorzuheben ist das Signal bei 4.75 ppm. Es rührt vom Wasserstoff her, der geminal am selben Kohlenstoff gebunden ist wie das Bromatom. Diese Tieffeldverschiebung ist für eine solche Bindungssituation charakteristisch und als Beweis zu verstehen, dass sich im Polymerbackbone eine große Anzahl von nicht eliminierten Bromsubstituenten befinden muss. Im Bereich von 7.00-7.40 sind ansatzweise für PPV typische vinyliche und aromatische Signale sichtbar. Ein geringer Teil von HBr muss demnach bereits - trotz Basenunterschuss - aus der PPBr-Kette eliminiert haben.

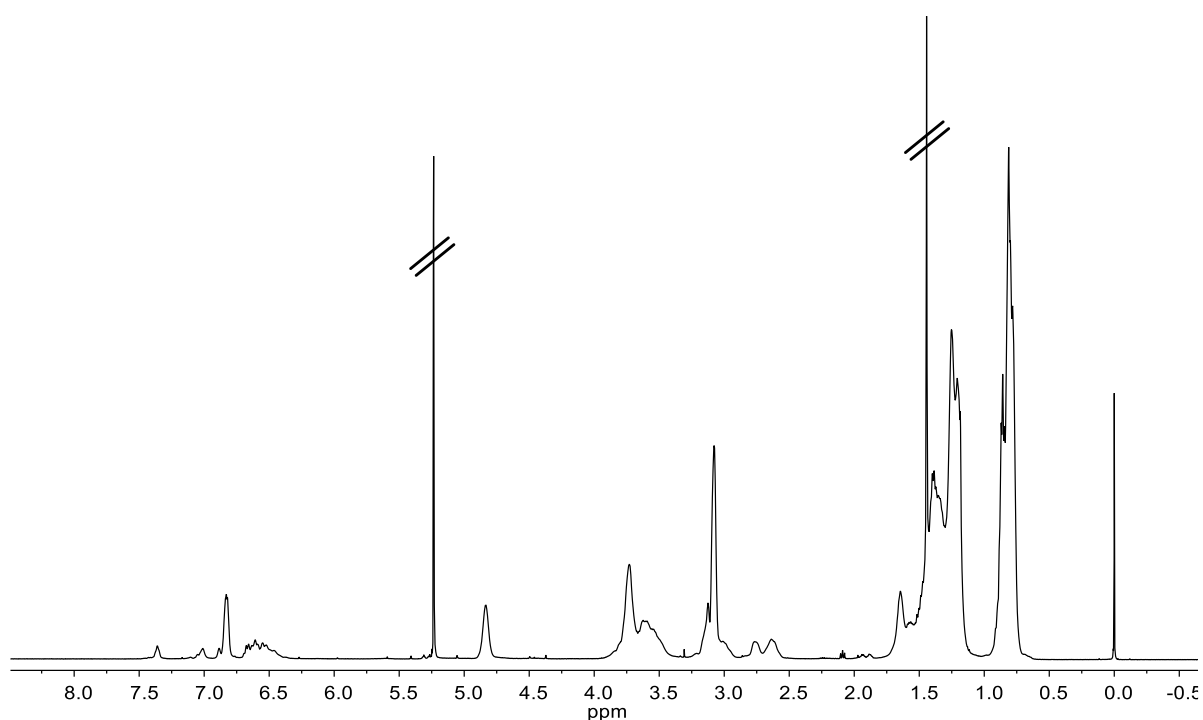


Abb. 3.8.2: ^1H -NMR eines photochemisch synthetisierten Precursorpolymeren EHO-PPBr. Markierte Signale stammen vom Lösungsmittel. Im Tieffeld sind im geringen Maße bereits PPV-Signale erkennbar. Bei 4.75 ppm deutlich erkennbar sind die charakteristischen Signale der Wasserstoffatome, die an denselben verbrückenden Kohlenstoffatomen gebunden sind wie die noch im PPBr verbliebenen Bromatome.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die durchgeführten Photopolymerisationen in Gegenwart von nur einem Äquivalent $\text{KO}^{\text{tert}}\text{Bu}$ die Vermutung eindeutig bestätigt haben, dass die Polymerisation von *p*-Chinodimethan zu PPBr bei tiefen Temperaturen von der Eliminierung von HBr aus den Precursorketten entkoppelt werden kann. Damit war auch die aufgestellte Hypothese, dass die Polymerketten unabhängig von der Zweiteliminierung in der bestrahlten Reaktionsmischung auf ihre volle Länge wachsen, eindeutig bewiesen.

3.9. Lichtunterstützte Zweiteliminierung aus der PPBr-Kette

Es konnte bisher bewiesen werden, dass die GILCH-Polymerisation bei tiefen Temperaturen mit Licht der Wellenlängen im Bereich von 200 - 400 nm ausgelöst werden kann. Dieser Wellenlängenbereich entspricht dem langwelligen Absorptionsbereich des *p*-Chinodimethans, welches das eigentliche Monomere der GILCH-Reaktion darstellt. Zum anderen wurde gezeigt, dass bei tiefen Temperaturen die Prozesse (a) Initiierung und (b) Kettenwachstum von (c) der Zweiteliminierung von Bromwasserstoff aus der PPBr-Kette getrennt werden können (Kapitel 3.8). Ferner wurde festgestellt, dass die Kettenlänge unabhängig von der Bestrahlungsdauer ist. Aus diesen Sachverhalten wurde schließlich die Erkenntnis gewonnen, dass das Kettenwachstum trotz tiefer Temperaturen sehr schnell verlaufen muss. Das dabei zunächst entstehende Polymer ist nicht - wie ursprünglich angenommen - gleich das PPV, sondern erst das Precursorpolymere PPBr. Die Eliminierung von HBr aus der PPBr-Kette hingegen, die das PPV generiert und im thermisch induzierten Prozess dem Kettenwachstum unmittelbar folgt, ist ein separater, dem Kettenwachstum klar nachgeschalteter Prozess. Dieser ist bei tiefen Temperaturen kinetisch stark gehemmt und findet daher nur langsam statt.

Die zu Beginn dieser Arbeit aufgestellte Vermutung einer „schlafenden Polymerkette“, welche sichtbares Licht benötigt, um zum Polymerisieren angeregt zu werden, konnte also eindeutig widerlegt werden. Es blieb jedoch weiterhin die Frage offen, ob die bei tiefen Temperaturen kinetisch gehemmte polymeranaloge Eliminierung von HBr durch Licht beschleunigt oder aktiviert werden kann. Erste Anhaltspunkte dafür lieferten die *in situ* aufgenommenen UV-Vis-Spektren. Es konnte nach jedem Bestrahlungsintervall eine Vergrößerung der Extinktion im sichtbaren Bereich detektiert werden. Das deutete darauf hin, dass sich nach jedem Bestrahlungsintervall neue vinylische Einheiten in den bereits gebildeten Polymeren (PPBr) gebildet haben mussten. Ein zweiter Hinweis war, dass das Precursorpolymere PPBr gelöst in DCM bereits bei natürlicher Lichteinstrahlung spontan HBr eliminiert, sogar ohne dass Base zugegen ist. Wenn die Zweiteliminierung bei tiefen Temperaturen tatsächlich durch Lichteinstrahlung beschleunigt werden kann, ist es von Interesse, welche Wellenlängen dafür geeignet sind. Um dieser Fragestellung gezielt nachzugehen, war es notwendig ein geeignetes Experiment zu entwerfen. Es bot sich an, in einem ersten Schritt eine Lösung des Precursorpolymeren herzustellen. Diese sollte anschließend bei tiefen Temperaturen mit Licht verschiedener Wellenlängen bestrahlt werden. Dazu wurde die 100 W-Glühlampe als Lichtquelle eingesetzt. Mit Hilfe der Farbglasfilter (Abschnitt 3.3) wurden die Wellenlängen gezielt eingestellt.

Im konkreten Experiment wurde eine Lösung des EHO-Monomeren bei tiefen Temperaturen mit zwei Äquivalenten Base versetzt. Die Reaktionslösung wurde langsam so lange erwärmt, bis sich die Farbe nach gelb veränderte. Sobald der Farbumschlag eingetreten war, wurde die Mischung sofort wieder auf -100 °C gekühlt. Durch diese Vorgehensweise sollte erreicht werden, dass sich das Precursorpolymere bildet, die Zweiteliminierung jedoch unterdrückt wird. Der Farbeindruck der

Lösung wurde fotografisch festgehalten (Abb. 3.9.1, Bild 1). Im Anschluss wurde ohne künstliche Lichteinstrahlung 30 min bei tiefen Temperaturen gerührt. Danach konnte nur eine kaum merkliche Farbveränderung von grünlich-gelb nach gelb wahrgenommen werden (Abb. 3.9.1, Bild 2). Daraus kann geschlossen werden, dass sich in diesem Zeitabschnitt kaum vinylische Einheiten gebildet haben. Die Aussage, dass die polymeranaloge Zweiteliminierung bei den vorherrschenden Temperaturen kinetisch gehemmt ist, ist damit eindeutig bestätigt. Die Apparatur wurde dann unter Verwendung des 550 nm-Farbfilters für eine Dauer von 10 min bestrahlt. Der visuelle Vergleich von Bild 2 und Bild 3 zeigte eindeutig, dass keine Farbverschiebung nach orange erfolgt war (Abb. 3.9.1, Bild 3). Es kann demnach gesagt werden, dass sichtbares Licht mit Wellenlängen, die größer als 550 nm sind, die Eliminierung von HBr nicht beschleunigt.

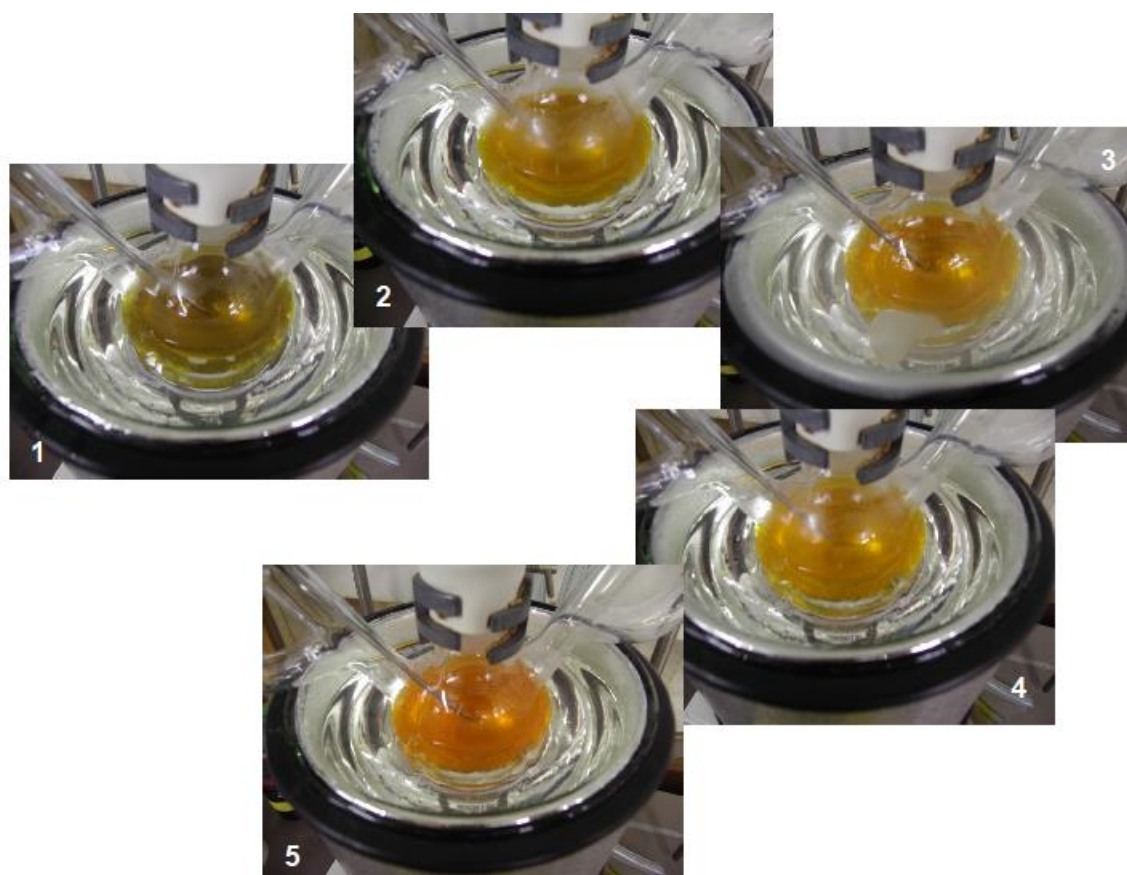
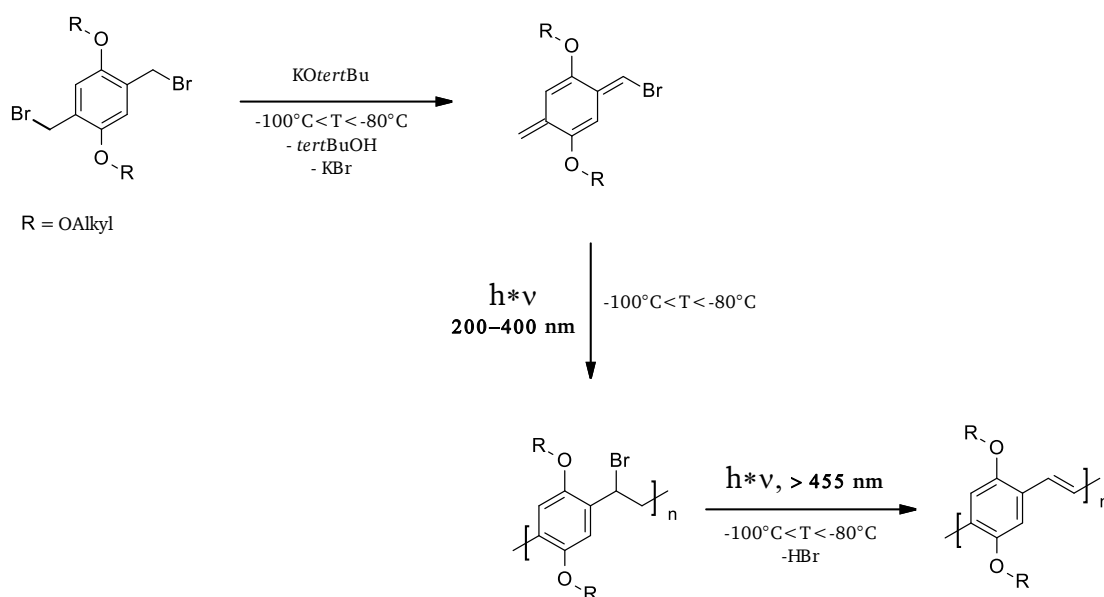


Abb. 3.9.1: Lichtinduzierte Zweiteliminierung bei tiefen Temperaturen. Eine mit KO t ertBu versetzte PPBr-Lösung wurde mit sichtbarem Licht verschiedener Wellenlängen bestrahlt. Die polymeranaloge Zweiteliminierung wird durch sichtbares Licht mit Wellenlängen unterhalb 455 nm unterstützt bzw. beschleunigt. Erkennbar ist das an der Farbverschiebung von gelb (Bild 4) nach gelb-orange (Bild 5).

Nach dieser ersten Bestrahlung wurde die PPBr-Lösung 10 min ohne Lichteinstrahlung gerührt. Der Farbeindruck blieb dabei wie zuvor erhalten (Abb. 3.7.1, Bild 4). Daraus ist eindeutig ersichtlich, dass 10 min Rühren ohne künstliche Bestrahlung denselben Effekt haben wie die Bestrahlung mit dem 550 nm-Farbglassfilter. Anders verhielt es sich, als vor die Strahlungsquelle (100 W-Glühbirne) der 455

nm-Filter angebracht wurde. Nach zehnminütiger Bestrahlung war eine deutliche Farbverschiebung nach orange sichtbar (Abb. 3.9.1, Bild 5). Im Vergleich müssen sich folglich mehr vinylische Einheiten gebildet haben als in den Zeitabschnitten zuvor. Es kann demnach die Aussage getroffen werden, dass bei tiefen Temperaturen die Eliminierung von HBr aus einer PPBr-Kette von sichtbarem Licht mit Wellenlängen unterhalb 455 nm unterstützt bzw. beschleunigt wird.

Die photoinitierte GILCH-Polymerisation ist somit in zweifacher Weise als lichtinduziert zu bezeichnen. Durch UV-Licht der mit Wellenlängen im Bereich von 200-400 nm wird das *p*-Chinodimethan zum Polymerisieren angeregt. In der Folge entsteht durch radikalische Kettenreaktion das Precursorpolymere PPBr. Die bei den vorherrschenden tiefen Temperaturen kinetisch gehemmte polymeranaloge Eliminierung von HBr kann dann durch sichtbares Licht einer Wellenlänge von 455 nm und darunter (kürzere Wellenlängen, höhere Energien) beschleunigt werden (Schema 3.9.1).



Schema 3.9.1: Mechanismus der photoinitierten GILCH-Polymerisation bei tiefen Temperaturen: zunächst Initiierung durch UV-Licht, dann durch sichtbares Licht unterstützte Zweiteliminierung unter Anwesenheit von KOtertBu.

3.10. Bestimmung der Ausbeuten bei der photoinitierten GILCH-Polymerisation

Inwieweit die Ausbeute an PPV bei der photoinitierten GILCH-Polymerisation mit der Bestrahlungszeit in Zusammenhang stehen, gehörte zu den essentiellen Fragestellungen, die es in dieser Arbeit zu bearbeiten galt. Dies ist einerseits von Bedeutung, wenn es darum geht, den Mechanismus der photoinitierten GILCH-Polymerisation vollständig zu verstehen. Andererseits ist eine zuverlässige

Analysemethode zur Ausbeutebestimmung unerlässlich, wenn es um eine praktische Anwendung der photoinitierten GILCH-Reaktion geht.

Anfangs wurden die Photoreaktionen bekanntlich mit einer Tauchsonde UV-Vis-spektroskopisch *in situ* verfolgt. Dabei wurde davon ausgegangen, dass die zunehmenden Extinktionen im sichtbaren Bereich des Spektrums ein Maß für den Umsatz an Monomer bzw. für die Bildung von PPV sind. Dies war jedoch eine Fehleinschätzung und konnte durch die weiterführenden mechanistischen Studien widerlegt werden. Es ist hier lediglich eine Korrelation mit der zunehmenden Konzentration an PPV-Wiederholungseinheiten möglich, die jedoch keinen Rückschluss auf die Ausbeute an PPV zulassen. Aus diesem Grund war es notwendig, eine zuverlässige Methode auch für die Bestimmung der PPV-Ausbeute zu entwickeln.

Dazu wurde zunächst so vorgegangen wie bei den in Abschnitt 3.7 beschriebenen Experimenten: In gewohnter Weise wurden die *p*-Chinodimethanolösungen präpariert. Im Anschluss wurden diese in definierten Zeitintervallen mit der Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt. Nach jeder Bestrahlung wurde aus der Reaktionsmischung eine Probe entnommen. Der PPV-Gehalt wurde nun jedoch nicht gravimetrisch bestimmt, da dies präparativ schwierig ist und sich daher als zu ungenau herausgestellt hat. Vielmehr hat sich hierfür unter der veränderten experimentellen Vorgehensweise wiederum die UV-Vis-Spektroskopie als zielführend gezeigt. Die Ausbeuten werden nach entsprechender Probenaufbereitung UV-Vis-spektroskopisch bestimmt.

3.10.1. Kalibration für die Bestimmung der Ausbeute durch UV-Vis-Spektroskopie

Die Entwicklung einer Analysemethode zur Ausbeutebestimmung an PPV in Bezug auf die eingesetzte Menge des Monomers *p*-Chinodimethan unter den Bedingungen der Photopolymerisation war eine weitere zentrale Aufgabe dieser Arbeit. Daher wird sie im Folgenden näher erläutert. Die Proben, die aus der Reaktionsapparatur unter den bereits beschriebenen Bedingungen während eines Bestrahlungsexperiments entnommen wurden, hatten für eine direkte Vermessung im Spektrometer eine viel zu hohe Konzentration. Daher musste in einem ersten Schritt eine geeignete Methode zur Verdünnung und Ausbeuteberechnung entwickelt werden. Dafür war es notwendig, eine Kalibrationskurve zu erstellen, um den Konzentrationsbereich zu definieren, bei welchem das Lambert-Beersche Gesetz seine Gültigkeit besitzt (Gleichung (1)). Dafür wurde ein EHO-PPV in THF gelöst und die Extinktionen am Absorptionsmaximum von $\lambda_{\text{max}} = 518,8 \text{ nm}$ bei verschiedenen Konzentrationen mit dem UV-Vis-Spektrometer bestimmt (Abb. 3.10.2.1).

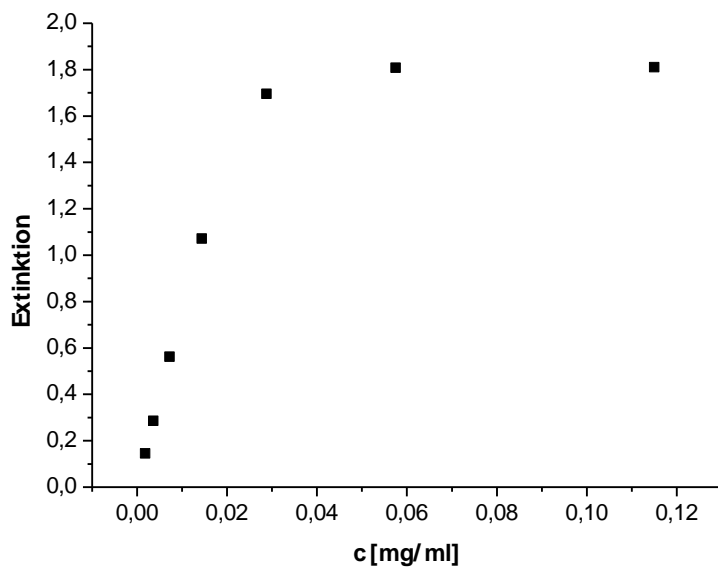


Abb. 3.10.2.1: Kalibrationskurve: Extinktionen gemessen in Abhängigkeit der Konzentration (EHO-PPV in THF). Die Kalibrationskurve dient dazu, den linearen Bereich zu erfahren, bei dem das Lambert-Beersche Gesetz gilt.

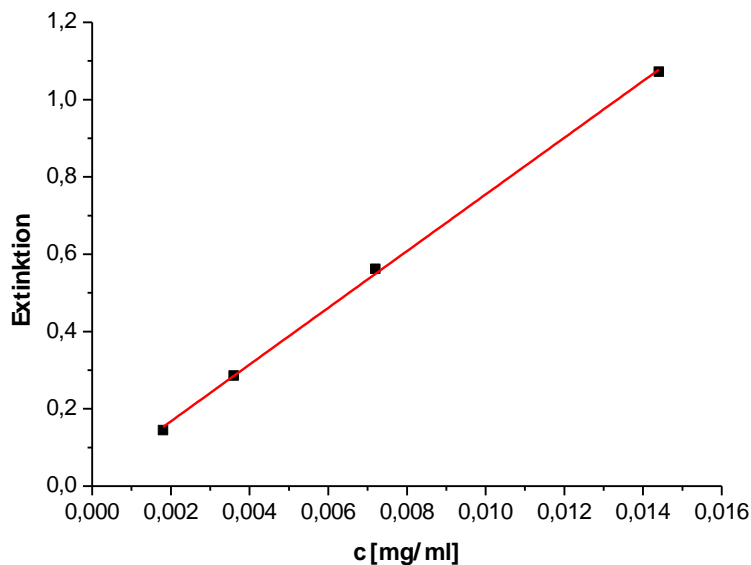


Abb. 3.10.2.2: Kalibrationsgerade zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten ϵ von EHO-PPV.

Anschließend wurde der Bereich, wo ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Extinktion besteht, herausgegriffen und die Steigung durch lineare Regression bestimmt (Abb. 3.10.2.2). Die Steigung beträgt $m = 73,37681[\text{mL}/(\text{mg} \cdot \text{cm})]$. Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes (1) und der nun bekannten Steigung kann die zu erwartende Extinktion einer PPV-Lösung, deren Konzentration bekannt ist, berechnet werden (siehe 3.10.2).

$$E = \epsilon l c = m c \quad (1)$$

3.10.2. Probenpräparation und Vermessung per UV-Vis-Spektroskopie

Um die Ausbeute an PPV als Funktion der Zeit bzw. Bestrahlungsdauer zu bestimmen, ist es erforderlich, das nach bestimmten Reaktionszeiten jeweils entstandene Polymer vollständig in das PPV umzuwandeln, ohne weiteren Monomermolekülen die Polymerisation zu erlauben. Um dies zu erreichen, wurde nach jedem Bestrahlungsintervall dem Reaktionsgefäß eine Probe entnommen, indem ein bestimmtes Volumen der bestrahlten Reaktionsmischung in eine zuvor mit 2 mL einer TEMPO-Quenchlösung (in THF, $c = 0.2 \text{ mmol/mL}$) gefüllten Spritze aufgezogen wurde. Das Volumen der entnommenen Probe musste dabei genau notiert werden, um die theoretisch maximal zu erwartende Ausbeute an PPV zu berechnen und dann mit der tatsächlich entnommenen Polymermenge in Relation zu setzen. Die Proben wurden dann auf Raumtemperatur erwärmt, damit sich das konjugierte π -System der PPVs vollständig ausbilden konnte. Anschließend wurden die Lösungen stark verdünnt, da die so zunächst erhaltenen Proben für die UV-Vis-Messungen deutlich zu konzentriert waren. Dazu wurde vom Probenvolumen 1 mL in einen 20 mL Messkolben überführt und bis zur Marke mit THF aufgefüllt. Die resultierende PPV-Konzentration war allerdings immer noch zu hoch, um den Bereich der Gültigkeit des Lambert-Beerschen-Gesetzes zu treffen. Deshalb wurde aus dem Messkolben erneut 1 mL entnommen und in einem zweiten 20 mL Messkolben mit THF auf eine geeignete Konzentration verdünnt. Diese zweifach verdünnte Lösung konnte im Anschluss im UV-Vis-Spektrometer vermessen und die Ergebnisse quantitativ ausgewertet werden.

3.10.3. Berechnung der Ausbeuten

Für die Ermittlung der Ausbeute ist es zunächst notwendig zu errechnen, wieviel PPV sich theoretisch in einem Probenvolumen befinden müsste. Dazu wird der Einfachheit halber zunächst angenommen, dass die gesamte zu Beginn eingesetzte Menge an Monomer zu PPV umgewandelt wird. Die Konzentration c_{Monomer} der sich zu Beginn der Reaktion im Reaktionsgefäß befindenden Lösung ist bekannt (Gl. (2)). Wenn ein Volumen $V_{\text{entnommen}}$ dem Kolben entnommen wird, kann die Masse m_{Monomer} berechnet werden, die sich in dieser Volumeneinheit befindet (Gl. (3)). Es ist dabei zu beachten, dass von dem Gesamtvolumen der Probe das Volumen der TEMPO-Quenchlösung abgezogen werden muss. Wenn nun die Masse an Monomer bekannt ist, die in der gezogenen Probe ursprünglich vorhanden war, kann diese in die entsprechende Stoffmenge n_{Monomer} umgerechnet werden. Diese entspricht der Stoffmenge $n_{\text{PPV,theoretisch}}$ an PPV-Wiederholungseinheiten, die sich theoretisch in der Probe befinden würde, wenn das gesamte Monomer zu 100% zu PPV reagiert hätte (Gl. (4)). Zusammen mit der Molmasse der PPV-Wiederholungseinheit M_{PPV} ergibt sich schließlich die Masse an theoretisch maximal zu erwartendem PPV, $m_{\text{PPV,theoretisch}}$ (Gl. (5)).

$$c_{\text{Monomer}} = 0,01 \text{ g/mL} \quad (2)$$

$$m_{\text{Monomer}} = c_{\text{Monomer}} * V_{\text{entnommen}} = \frac{0,01 \text{ g}}{\text{mL}} * x \text{ mL} \quad (3)$$

$$n_{\text{Monomer}} = n_{\text{PPV,theoretisch}} = \frac{m_{\text{Monomer}}}{M_{\text{Monomer}}} = \frac{m_{\text{Monomer}}}{519,8 \text{ g/mol}} \quad (4)$$

$$m_{\text{PPV,theoretisch}} = M_{\text{PPV}} * n_{\text{PPV,theoretisch}} = \frac{358 \text{ g}}{\text{mol}} * n_{\text{PPV,theoretisch}} \quad (5)$$

Es muss dabei einkalkuliert werden, dass sich die errechnete Masse $m_{\text{PPV,theoretisch}}$ nicht im Volumen $V_{\text{entnommen}}$ befindet, sondern im gesamten Volumen V_{gesamt} . V_{gesamt} setzt sich aus dem Volumen $V_{\text{entnommen}}$, dem tatsächlich aus dem Reaktionskolben entnommenen Probenvolumen und dem Volumen V_{TEMPO} der TEMPO-Lösung zusammen, die sich vor dem Ziehen der Probe bereits in der Spritze befand (Gl. (6)). Für die Konzentration $c_{\text{PPV,theoretisch}}$ gilt dann Gleichung (7).

$$V_{\text{gesamt}} = V_{\text{entnommen}} + V_{\text{TEMPO}} \quad (6)$$

$$c_{\text{PPV,theoretisch}} = \frac{m_{\text{PPV,theoretisch}}}{V_{\text{gesamt}}} \quad (7)$$

Da die so erhaltenen Proben aufgrund deren zu hoher PPV-Konzentration stark verdünnt werden mussten, muss der theoretische Gehalt an PPV auf das Endvolumen bezogen errechnet werden. Von der Originalprobe wird 1 mL entnommen und im 20 mL Messkolben auf die Konzentration $c_{\text{PPV,theoretisch},2}$ verdünnt (Gl. (8)). Von dieser Lösung wird erneut 1 mL in einem 20 mL Messkolben mit THF auf die geeignete Konzentration $c_{\text{PPV,theoretisch},3}$ aufgefüllt (Gl. (9)).

$$c_{\text{PPV,theoretisch},2} = \frac{c_{\text{PPV,theoretisch}}}{20 \text{ mL}} * 1 \text{ mL} \quad (8)$$

$$c_{\text{PPV,theoretisch},3} = \frac{c_{\text{PPV,theoretisch},2}}{20 \text{ mL}} * 1 \text{ mL} \quad (9)$$

Nun kann mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Gesetzes und der Kalibrationsgerade bei einer optischen Weglänge in der Küvette von $l = 1 \text{ cm}$ die Extinktion $E_{\text{theoretisch}}$ für 100%ige PPV-Bildung ermittelt werden (Gl. (10)).

$$E_{\text{theoretisch}} = \epsilon l c = m c = 73,37681 * c_{\text{PPV,theoretisch},3} \quad (10)$$

Zusammen mit der Extinktionen E , die sich durch das Messen der Proben mit dem UV-Vis-Spektrometer ergeben, erhält man schließlich die reale prozentuale Ausbeute A für die jeweilige Reaktionszeit t (Gl. (11)).

$$A = \frac{E * 100\%}{E_{theoretisch}} \quad (11)$$

3.10.4. Bestimmung der Ausbeuten bei konkreten Photo-GILCH-Polymerisationen

Bei der photoinitierten GILCH-Polymerisation ist die Bestimmung der Ausbeuten nicht zuletzt bezüglich der praktischen Anwendung von Bedeutung. Im Folgenden steht jedoch noch einmal vor allem eine mechanistische Betrachtung im Vordergrund. Es wurde bereits gezeigt, dass bei der Photo-GILCH-Reaktion durch Lichtabsorption Radikale erzeugt werden. Diese können einen Kettenstart initiieren. Die detaillierteren mechanistischen Studien hatten weiterhin deutlich gemacht, dass das Kettenwachstum offensichtlich sehr schnell verläuft. Die Ketten sind bereits nach kürzester Zeit auf ihre volle Länge angewachsen. Bei tiefen Temperaturen entsteht dabei zunächst das Precursorpolymer PPBr. Deutlich wurde auch, dass die Kettenlänge der letztendlich erhaltenen PPVs unabhängig von der Bestrahlungsdauer ist. Über die Ausbeute als Funktion der Bestrahlungsdauer konnte bisher jedoch noch keine Aussage getroffen werden. Es ist beispielsweise denkbar, dass das Kettenwachstum bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen ist. Das würde bedeuten, dass schon mit einem recht kurzen Lichtimpuls die maximale Ausbeute erreicht werden kann. Bezüglich dieser Fragestellung schien es besonders interessant zu untersuchen, was ganz zu Beginn einer Photo-GILCH-Reaktion passiert.

Um zu analysieren, was sich in den ersten Minuten einer Photo-GILCH-Reaktion ereignet, wurde ein erstes Experiment entwickelt. Dazu wurde zunächst in gewohnter Weise eine *p*-Chinodimethanolösung präpariert. Vor der ersten Bestrahlung wurde eine Referenzprobe entnommen und wie üblich gequencht. Danach wurde die Apparatur für ca. 1 min mit der Quecksilbermitteldruckdampfampe bestrahlt (Abstand zu Apparatur: 30 cm). Im Anschluss wurde eine weitere Probe entnommen und wieder gequencht. Dieses Vorgehen wurde wiederholt, bis eine Gesamtbestrahlungszeit von ca. 6 min erreicht war. Das Restvolumen an Reaktionslösung, das in der Apparatur verblieben war, wurde danach ebenfalls gequencht. Alle Proben wurden anschließend nach der in Abschnitt 3.10.3. und 3.10.4 beschriebenen Methode UV-Vis-spektroskopisch untersucht und die Ausbeuten entsprechend berechnet (Tab. 3.10.4.1).

Tab. 3.10.4.1: Erstes Experiment zur Bestimmung der Ausbeuten, Gesamtbestrahlungszeit: 5.56 min. Mit diesem Experiment sollte speziell untersucht werden, wie sich die Ausbeuten zu Beginn einer Photo-GILCH-Reaktion entwickeln.

Bestrahlungsintervall [min]	Bestrahlungszeit gesamt [min]	M _n	Ausbeute [%]
0	0	212 300	5.9
0.56	0.56	99 170	7.5
1.00	1.56	76 940	10.1
1.00	2.56	157 500	11.3
1.00	3.56	181 000	13.5
1.00	4.56	107 800	17.8
1.00	5.56	82 700	21.7
gequenhtes Restvolumen	5.56	207 900	21.4

Bei den Ergebnissen fiel als erstes auf, dass sich bereits vor der ersten Lichteinstrahlung 5.9 % Polymer im Reaktionsgemisch befanden (Tab. 3.10.4.1). Es sind theoretisch zwei Wege denkbar, wie das zustande gekommen sein könnte. Entweder war diese frühe Polymerbildung das Ergebnis dessen, dass während der Probenahme eine thermische Initiierung stattgefunden hatte. Dies widerspricht jedoch der Aussage, dass *p*-Chinodimethane, die aus Dibrom-*p*-xylolderivaten entstehen, bei tiefen Temperaturen stabil sind und die Polymerisation zu PPV vollständig unterbunden werden kann.⁸⁴ Diese Möglichkeit kann also ausgeschlossen werden. Es kam daraufhin der Gedanke auf, dass das Umgebungslicht, welches durch die Apparatur drang, eine Photoinitiation ausgelöst haben könnte. In Kapitel 3.10.5 wird dieser Frage daher genauer nachgegangen.

In der Auftragung von PPV-Ausbeute gegen Bestrahlungszeit ist zu erkennen, dass der Zusammenhang zwischen Bestrahlungsdauer und Ausbeute näherungsweise proportional zu sein scheint (Abb. 3.10.4.1). Die zu Beginn dieses Abschnitts geäußerte Vermutung, dass der Ansatz schon nach einem kurzen Lichtimpuls vollständig polymerisiert sein könnte, war somit widerlegt. Der PPV-Gehalt der Probe, die nach der letzten Bestrahlungseinheit entnommen worden war, stimmt mit dem des gequenhten Restvolumens überein (roter Punkt). Das beweist, dass die hier beschriebene Methode zur Ausbeutebestimmung zuverlässig ist.

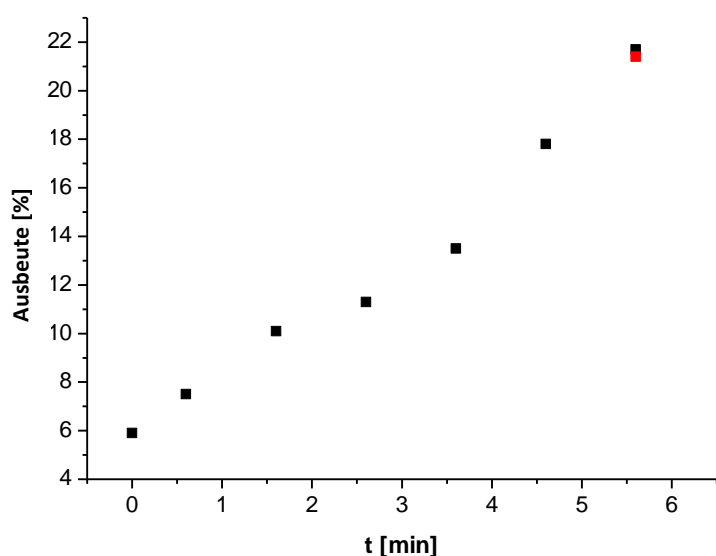


Abb. 3.10.4.1: Auftragung der Ausbeute gegen die Bestrahlungsdauer: Bestrahlungszeit insgesamt: 5.56 min. Es ist näherungsweise ein proportionaler Zusammenhang erkennbar.

Aus den einzelnen Proben wurde das PPV durch Fällern in Methanol isoliert und mittels GPC analysiert. Im Hinblick auf die mittleren Molekulargewichte sind hier zwei Dinge auffällig. Zum einen sind die Molekulargewichte dafür, dass die Quecksilbermitteldrucklampe als Strahlungsquelle verwendet wurde, untypisch hoch. Es hatte zuvor gezeigt werden können, dass diese UV-Lichtquelle zu viele UV-Lichtquanten emittiert, um hochmolekulares PPV zu generieren (siehe Kapitel 2.6.4). Besonders sticht das Molekulargewicht $M_n = 212\,300 \text{ g/mol}$ des PPVs heraus, welches bereits vor der ersten Bestrahlung entstanden war (Tab. 3.10.4.1). Der hohe Wert kann als Indiz für die Vermutung gesehen werden, dass tatsächlich die niedrige Strahlungs-dosis des Umgebungslichtes das *p*-Chinodimethan zum Polymerisieren angeregt haben könnte. Die zweite Auffälligkeit besteht darin, dass kein eindeutiger Trend in der zeitlichen Entwicklung der Molekulargewichte zu erkennen ist. Die Werte schwanken sehr stark (Tab. 3.10.4.1). Im Hinblick auf die Molmassenverteilungen ist ersichtlich, dass diese andeutungsweise multimodal sind (Abb. 3.10.4.2). Es liegt nahe anzunehmen, dass diese PPVs zumindest teilweise aus verschiedenen Fraktionen bestehen, die sich hinsichtlich ihrer Molmassen deutlich unterscheiden. Das wiederum lässt vermuten, dass diese PPV-Fraktionen aus unterschiedlichen Entstehungsprozessen stammen. Wie bereits angedeutet, könnte ein Teil des PPVs durch das Umgebungslicht entstanden sein. Es wäre hierbei aufgrund geringer Intensität ein sehr hohes Molekulargewicht zu erwarten. Ein anderer Teil des PPVs stammt hingegen von der künstlichen Lichteinstrahlung. Daraus resultieren dann die Polymere mit geringerer mittlerer Molmasse. Damit wäre auch erklärbar, weshalb die mittleren Molmassen so stark differieren.

An dieser Stelle kam der Gedanke auf, dass beim Entnehmen der Proben die Durchmischung mit der Quenchlösung jeweils unterschiedlich gewesen sein könnte. Auf Grund dessen wäre es möglich, dass

sich neben den photoinduziert entstandenen PPVs auch thermisch induziertes PPV gebildet hat. Diese Vermutung konnte jedoch bereits in Abschnitt 3.7 eindeutig entkräftigt werden. Es spricht hier zusätzlich noch ein zweites Argument gegen das Vorhandensein von thermisch initiiert gewachsenem PPV: Die Probe, die nach dem letzten Bestrahlungsintervall entnommen worden war, enthielt genau soviel PPV, wie das gequenchte Restvolumen. Es ist somit gesichert, dass es während der Probenentnahme-Prozedur nicht zur gesonderten thermischen Initiation gekommen war.

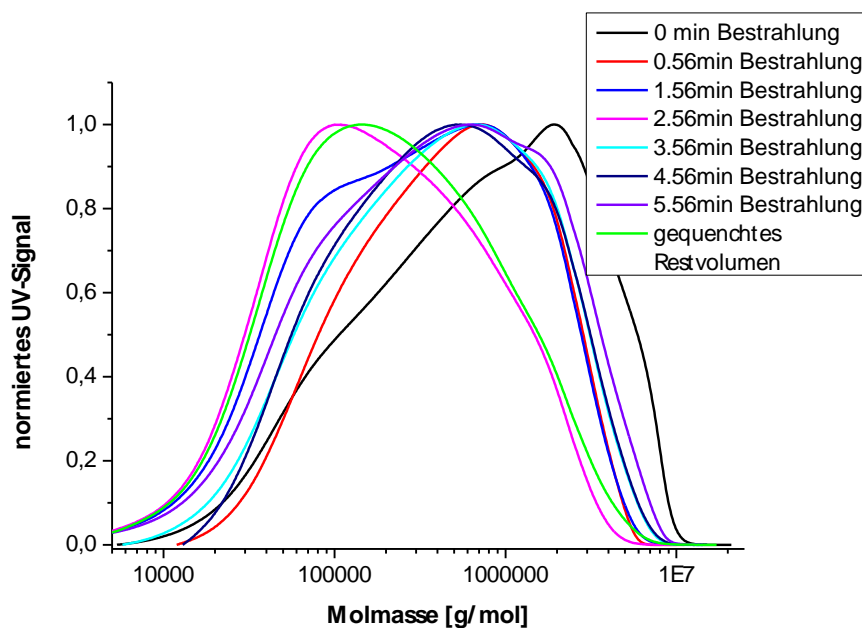


Abb. 3.10.4.2: Molmassenverteilungen der PPVs, die nach jedem Bestrahlungsintervall entnommen wurden. Die Verteilungen differieren stark. Möglicherweise bestehen die Proben aus mehreren PPV-Fractionen. Es könnte sein, dass die anfänglichen Fractionen vergleichsweise viel hochmolekulares PPV enthalten, das durch das durch die Apparatur einfallende Umgebungslicht entstanden sein könnte.

In einem zweiten Experiment sollten die gewonnenen Erkenntnisse verifiziert und auf ihre Reproduzierbarkeit getestet werden. Hierbei wurde die *p*-Chinodimethanolösung viermal 1 min, also insgesamt 4 min lang bestrahlt. In analoger Weise wurde nach jeder Bestrahlungseinheit eine Probe entnommen und das verbleibende Restvolumen gequenchet. Die Ergebnisse der GPC und der Ausbeutebestimmung sind in Tab. 3.10.4.2 zusammengefasst.

Tab. 3.10.4.2: Zweites Experiment zur Bestimmung der Ausbeuten, Gesamtbestrahlungszeit: 4.00 min. Mit diesem Experiment sollten die bereits gewonnen Erkenntnisse hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit untersucht werden.

Bestrahlungsintervall [min]	Bestrahlungszeit gesamt [min]	M _n	Ausbeute [%]
0	0	227 800	3.5
1.00	1.00	239 900	4.8
1.00	2.00	231 600	7.2
1.00	3.00	188 400	8.9
1.00	4.00	154 700	11.8
gequenchtes Restvolumen	4.00	169 900	12.6

Durch die Auftragung von Ausbeute gegen Bestrahlungszeit konnte der proportionale, näherungsweise lineare Zusammenhang von Bestrahlungsdauer und Ausbeute eindeutig bestätigt werden (Abb. 3.10.4.3). Die Gesamtausbeute liegt beim ersten Experiment mit insgesamt 21.7 % höher als im zweiten, bei dem sie einen Wert von nur 11.8 % einnahm. Diese Tatsache lässt sich zum einen darauf zurückführen, dass beim ersten Experiment die Bestrahlungszeit 1.5 min länger war. Hinzu kommt, dass die Ausbeute des zuerst durchgeführten Experimentes bereits vor der ersten Bestrahlung 5.9 % betrug. Beim zweiten Versuch hingegen lag der Wert bei nur 3.5 %.

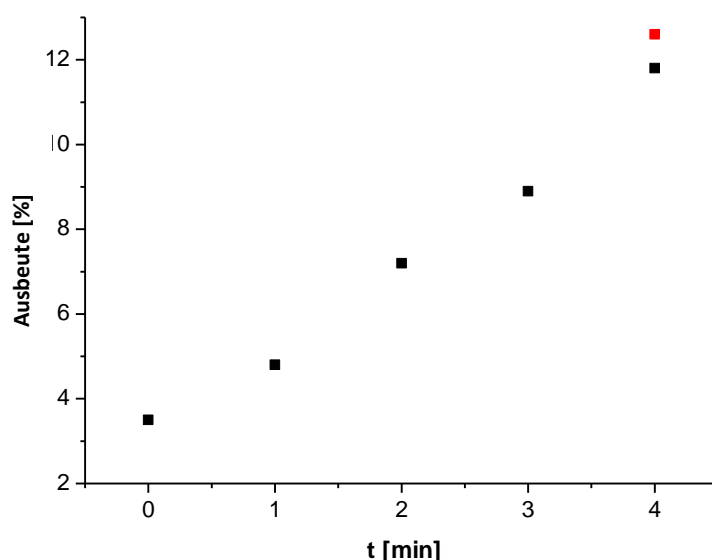


Abb. 3.10.4.3: Auftragung der Ausbeute gegen die Bestrahlungsdauer: Bestrahlungszeit insgesamt: 4.00 min. Auch bei diesem Experiment ist ein nahezu proportionaler Zusammenhang von Ausbeute und Bestrahlungszeit deutlich erkennbar.

Bezüglich der mittleren Molmassen verhielten sich die isolierten PPVs ähnlich wie im vorangegangenen Versuch. Die mittleren Molekulargewichte der PPV-Proben bewegten sich grob in der gleichen Größenordnung. Auch wiesen sie erneut für die Verwendung der Quecksilbermitteldrucklampe untypisch hohe Werte auf (Tab. 3.10.4.2, Abb. 3.10.4.4). Es ist hier jedoch die eindeutige Tendenz erkennbar, dass die Molmassen mit der Bestrahlungszeit abnehmen. Die Molmassenverteilungen waren ebenfalls inhomogen (Abb. 3.10.4.4). Im Zuge der Diskussion des vorangegangenen Experimentes war vermutet worden, dass die Molmassenverteilungen sehr breit und unterschiedlich sind, weil einzelne Fraktionen der erhaltenen Polymere aus verschiedenen Entstehungsprozessen stammen könnten. Diese Vermutung kann hier untermauert werden. Die Molmassenverteilungen der PPVs erweisen sich nach mehreren Bestrahlungsintervallen als deutlich bimodal. Ein Teil des PPVs stammt damit sehr wahrscheinlich aus der Initiierung durch Umgebungslicht. Die kürzeren Ketten hingegen scheinen das Ergebnis der Bestrahlung mit der UV-Lampe. Damit lässt sich auch erklären, warum die mittleren Molmassen im Laufe der Photopolymerisation kleiner werden.

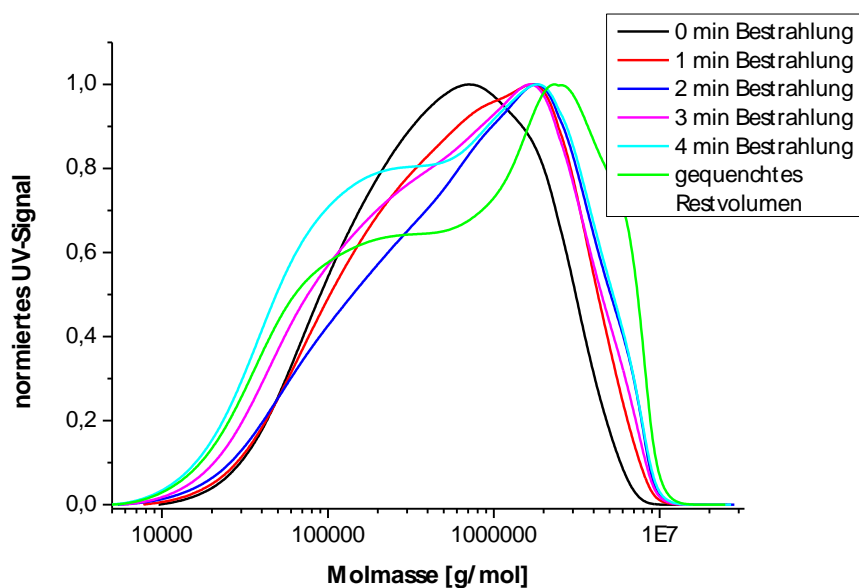


Abb. 3.10.4.4: Molmassenverteilungen der PPVs, die nach jedem Bestrahlungsintervall entnommen wurden. Die Verteilungen differieren stark. Möglicherweise bestehen die Proben aus mehreren PPV-Fraktionen. Es könnte sein, dass die anfänglichen Fraktionen vergleichsweise viel hochmolekulares PPV enthalten, das durch das durch die Apparatur einfallende Umgebungslicht entstanden sein könnte.

Beide Kurzzeitbestrahlungsexperimente zeigten somit reproduzierbar, dass die Photopolymerisation - anders als zunächst vermutet - *nicht* in den ersten Minuten abgeschlossen ist. Stattdessen zeichnete sich deutlich ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen Bestrahlungsdauer und Ausbeute ab. Es konnte innerhalb von 5-6 min Bestrahlungsdauer eine Ausbeute von knapp 22,0 % erzielt werden.

Für eine praktische Anwendung der Photo-GILCH-Reaktion sind jedoch höhere Ausbeuten wünschenswert. Daher war es von großem Interesse, die Entwicklung der Ausbeute einer Photopolymerisation unter deutlich längerer Bestrahlung zu studieren. Gleichzeitig sollte durch das Experiment getestet werden, ob die Proportionalität zwischen Ausbeute und Bestrahlungsdauer auch unter diesen Bedingungen erhalten bleibt. Dazu wurde eine *p*-Chinodimethanolösung wie gewöhnlich präpariert und dann mit der Quecksilbermitteldrucklampe zweimal für je 5 min und dann zweimal für je 10 min bestrahlt. So wurde eine Gesamtbestrahlungszeit von 30 min erreicht. Nach jedem Bestrahlungsintervall wurde dem Gemisch gemäß Standardverfahren eine Probe entnommen und die Ausbeute per UV-Vis-Spektroskopie bestimmt. Die mittleren Molmassen der Proben wurden darüber hinaus nach dem Fällern durch GPC ermittelt. Die Ergebnisse sind in (Tab. 3.10.4.3) zusammengefasst.

Tab. 3.10.4.3: Experiment zur Bestimmung der Ausbeuten, Gesamtbestrahlungszeit: 30.0 min. Mit diesem Experiment sollte getestet werden, ob bei längerer Bestrahlungszeit die Proportionalität zwischen Bestrahlungszeit und Ausbeute erhalten bleibt.

Bestrahlungsintervall [min]	Bestrahlungszeit gesamt [min]	M _n	Ausbeute [%]
0	0	83 500	2.8
5.0	5.0	48 100	6.3
5.0	10.0	42 900	9.2
10.0	20.0	37 200	15.7
10.0	30.0	34 100	22.8
gequenchtes Restvolumen	30.00	33 900	22.8

Eine entsprechende Auftragung zeigte, dass die Ausbeute an Polymer - wie zuvor - proportional zur Bestrahlungsdauer ansteigt (Abb. 3.10.4.5). Daraus folgt, dass die Proportionalität gleichermaßen für „Kurzzeit-“ wie für „Langzeitbestrahlungen“ gültig ist. Bei Kenntnis der Proportionalitätskonstante könnte folglich die Ausbeute gezielt eingestellt werden - allerdings wäre dies nur für die konkret gewählten Reaktionsbedingungen und hier insbesondere für die vorliegende Monomerkonzentration gültig.

Überraschenderweise konnte die Ausbeute an Polymer durch die Langzeitbestrahlung nicht wesentlich gesteigert werden. Erstaunlich ist auch der Befund, dass nach 6 min Bestrahlung *nicht* dieselbe Ausbeute wie bei den vorausgehend beschriebenen Experimenten erzielt wurde, was eigentlich erwartet worden war. Nach 30 min Gesamtbestrahlungszeit lag diese bei nur 22.8 % (Tab. 3.10.4.3). Nahezu dieselbe Ausbeute wurde zuvor durch eine knapp 6-minütige Bestrahlung erzielt

(Tab. 3.10.4.1). Damit scheint eine Verlängerung der Bestrahlungsdauer bezüglich einer Steigerung der Ausbeute nicht effizient zu sein.

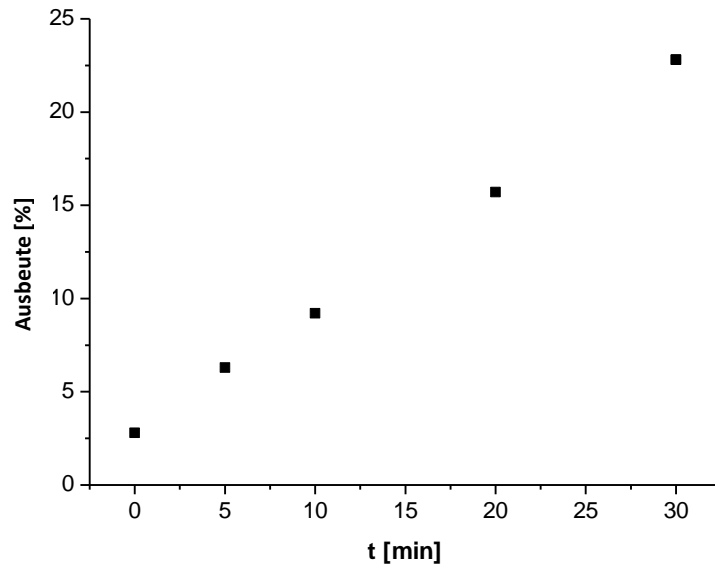


Abb. 3.10.4.5: Auftragung des Umsatzes gegen die Bestrahlungsdauer; Bestrahlungszeit insgesamt: 30.0 min. Auch hier ist wie bei den zuletzt beschriebenen Experimenten die Entwicklung der Ausbeute nahezu proportional zum Fortschritt der Zeit.

Die mittleren Molmassen wurden wie üblich mit Hilfe der GPC bestimmt. Zwei wesentliche Dinge konnten beim „Langzeitbestrahlungsexperiment“ festgestellt werden. Zum einen sind die Molmassenverteilungen - im Gegensatz zu den Experimenten mit den kürzeren Bestrahlungsintervallen - homogener. Zum anderen liegen die Werte der zahlenmittleren Molekulargewichte deutlich niedriger als zuvor. Sie nehmen für die gewählte experimentelle Anordnung, d.h. Lichtquelle und Abstand zur Apparatur, typische Werte an, wie sie auch früher schon festgestellt worden waren (Tab. 3.10.4.3, Abb. 3.10.4.6). Diesem Sachverhalt wird im nächsten Abschnitt 3.10.5 nochmal näher nachgegangen. Aufgrund der experimentellen Daten kann jedenfalls an dieser Stelle gesagt werden, dass in Bezug auf die gezielte Kontrolle der Molmassen wenige, lange Bestrahlungsintervalle geeigneter als viele kurze sind.

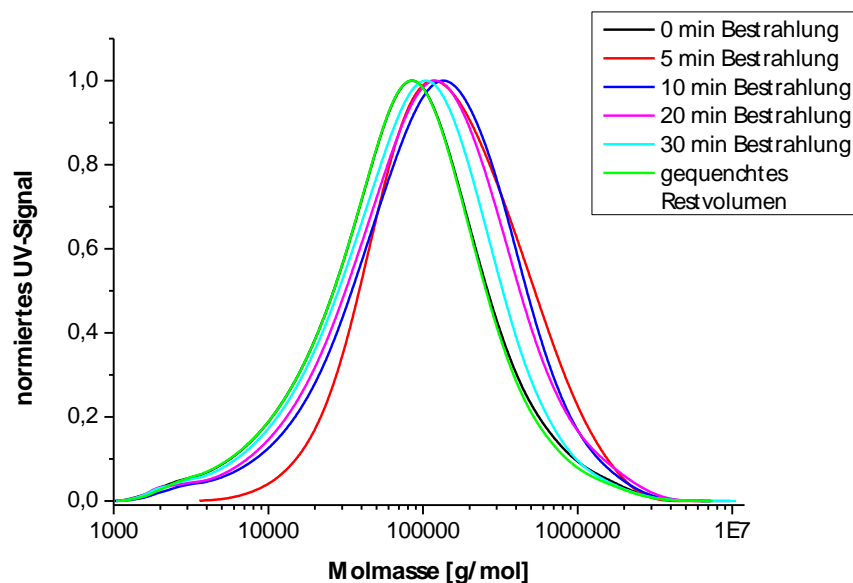


Abb. 3.10.4.6: Molmassenverteilungen der PPVs, die nach jedem Bestrahlungsintervall entnommen wurden. Bei diesem „Langzeitbestrahlungsexperiment“ ist keine Multimodalität der Verteilungen erkennbar. Vermutlich stammt der überwiegende Teil der Polymere aus der Initiierung durch die UV-Lampe.

3.10.5. GILCH-Polymerisation bei tiefen Temperaturen ohne künstliche Bestrahlung

Wie bereits mehrfach erwähnt, ist in der Literatur beschrieben, dass das EHO-Monomer durch Zugabe von KO*tert*Bu bei -80 °C innerhalb von 30 min quantitativ in dessen *p*-chinoide Zwischenstufe überführt werden kann.⁸⁴ Hierbei wurde davon ausgegangen, dass im Zuge dieser Monomeraktivierung die Polymerisation zu PPV vollständig unterdrückt werden kann, vorausgesetzt, die Temperatur der Mischung wird konsequent auf -80 °C gehalten. Bei allen Experimenten, die in Abschnitt 3.10.4 beschrieben sind, wurde experimentell auf dieselbe Weise vorgegangen. Hierfür wurde eine Lösung aus EHO-Monomeren auf einen Temperaturbereich von -100 °C bis -80 °C gekühlt dann die Base hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 1 h lang bei konstant tiefen Temperaturen gerührt. Bevor die erste Bestrahlungsdosis auf die Apparatur gegeben wurde, wurde der Mischung jeweils eine Probe entnommen und der PPV-Gehalt UV-Vis-spektroskopisch bestimmt. Alle Blindproben wiesen einen PPV-Gehalt von mehreren Prozent auf. Um diesen Sachverhalt zu erklären, wurden zwei Vermutungen aufgestellt. Ein Erklärungsversuch war, dass die Polymerisation durch die tiefen Temperaturen nicht wirklich aufgehalten werden kann, sondern lediglich überaus langsam ist. So wäre es möglich, dass im Laufe der Zeit einige Dimerisierungen stattfinden, die Diradikale bilden und so eine Polymerisation auslösen könnten. Die zweite Möglichkeit ist, dass durch die Glasapparatur eindringendes Umgebungslicht eine Photopolymerisation induziert. Einen weiteren Puzzlestein zur Aufklärung dieser Fragestellung lieferten die Experimente, die im letzten Abschnitt beschrieben

wurden. Wie bereits erläutert, treten insbesondere bei allen Kurzzeitbestrahlungsversuchen zunächst untypisch hohe Molmassen auf. Normalerweise werden bei Photopolymerisationen mit der Quecksilbermitteldrucklampe viel niedrigere Molekulargewichte beobachtet. Selbst bei dem Experiment, bei dem stets über längere Perioden hin bestrahlt wurde, ist das nicht der Fall. Hier kam die Vermutung auf, dass die ungewöhnlich hohen Polymerisationsgrade gar nicht von Polymerisationsreaktionen stammen, die durch die künstliche Lichteinstrahlung ausgelöst worden waren, sondern vielmehr von solchen, die das eindringende Umgebungslicht initiiert hatte. Bei einer Initiierung mit Umgebungslicht wäre nämlich zu erwarten, dass nur extrem wenige Radikale erzeugt werden. Dies führt dann - aus bislang noch nicht ganz klaren Gründen - zu entsprechend hohen Molekulargewichten der resultierenden PPVs. Bei einer angenommenen endlichen Lebensdauer der Radikale dieser GILCH-Reaktionen wären damit im Produktgemisch gleichermaßen sowohl PPV-Ketten, die das Umgebungslicht erzeugt hat wie auch PPVs, die durch die künstliche Lichteinstrahlung erzeugt wurden, vorhanden. Damit wären auch die teils sehr signifikanten Bimodalitäten bei den Molekulargewichtsverteilungen erklärbar. Eine entsprechende Versuchsanordnung sollte nun Einblick in die tatsächlichen Vorgänge geben.



Abb. 3.10.5.1: Polymerisationsapparatur, die mit Aluminiumfolie völlig lichtundurchlässig abgeschlossen ist. So sollte getestet werden, ob bei völliger Dunkelheit die Bildung von PPV vollständig unterdrückt werden kann.

Die in dieser Arbeit diskutierten GILCH-Reaktionen wurden bislang in einer Glasapparatur durchgeführt, die aus Borsilikatglas besteht. Borsilikatglas lässt Licht mit Wellenlängen oberhalb von 290 nm passieren. Somit könnte das Umgebungslicht durchaus in der Lage sein, eine Photoinitiierung auszulösen. Wenn die Polymerisation durch völligen Lichtausschluss verhindert werden kann, bedeutet das im Umkehrschluss, dass die Initiation nicht durch thermische Energie erfolgt sein kann. Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurde ein entsprechendes Experiment durchgeführt. Die Glasapparatur wurde mit Aluminiumfolie ummantelt, sodass sie vollständig undurchlässig für Licht war (Abb. 3.10.5.1). Die Monomerlösung wurde - wie gewohnt - auf eine Temperatur zwischen -100 °C und

-80 °C gekühlt. Dann wurde die Base so zugegeben, dass die Innentemperatur nicht höher als auf -80 °C anstieg. Die Reaktionsmischung wurde unter Lichtausschluss 150 min in einem Temperaturbereich von -100 °C und -80 °C gerührt. Nach Ablauf der 150 min wurde die Mischung schließlich mit einer TEMPO-Lösung gequenchet und auf Raumtemperatur erwärmt. Während des Auftauens färbte sich die Lösung leicht orange-rot, was ein erstes Anzeichen für die Bildung von PPV war. Die Ausbeute wurde bestimmt und zeigte einen Wert von 3.7 %. Das war im Vergleich zu den in Abschnitt 3.10.4 beschriebenen Experimenten eher wenig. Dort wurden nach bereits 60 min Rühren unter Einwirkung des Umgebungslichts Ausbeuten in der gleichen Größenordnung gefunden.

In einem Vergleichsexperiment sollte danach getestet werden, ob nach 150 min Rühren ohne Lichtausschluss mehr PPV isoliert werden kann. Zudem sollten nach gewissen Zeiten Proben entnommen werden und die Ausbeuten im Verlauf dieses Experimentes bestimmt werden. Auf diese Weise sollte es möglich werden, die Korrelation von Rührzeit und Ausbeute zu studieren. Dafür wurde experimentell in gleicher Weise vorgegangen wie zuvor. Jedoch wurde die Apparatur diesmal nicht mit Aluminiumfolie abgedichtet. Die Monomerlösung wurde gekühlt und in der Kälte die Base so zugegeben, dass die Innentemperatur nicht über -80 °C anstieg. Die Mischung wurde 150 min gerührt und währenddessen in einem Temperaturbereich zwischen -100 °C und -80 °C gehalten. Nach bereits 30 min wurde eine erste Probe entnommen und die Ausbeute bestimmt. Es war noch kein PPV entstanden (Tab. 3.10.5.1). Nach weiteren 30 min erfolgte die zweite Probenentnahme. Der PPV-Gehalt konnte auf 5.8 % Prozent ermittelt werden. Dies stimmt mit den bis zu diesem Zeitpunkt bereits gemachten Erfahrungen überein. Es waren damit erste Anzeichen dafür vorhanden, dass eine Photopolymerisation durch das Umgebungslicht ausgelöst worden war. Bestätigt wurde das durch die Probe, die nach weiteren 30 min entnommen worden war. Hier betrug die Ausbeute bereits 9.3 %. Die nächsten Proben führten zu demselben Ergebnis: Der PPV-Gehalt stieg mit fortlaufender Rührzeit weiter an, bis er nach 150 min einen Wert von 14.6 % erreichte. Dies ist im Vergleich zum Experiment, das unter Lichtausschluss durchgeführt wurde, eine signifikante Steigerung.

Trägt man nun die Ausbeute gegen die Rührzeit auf, werden die kinetischen Zusammenhänge deutlich (Abb. 3.10.5.2). Es ist ein nahezu proportionaler Verlauf erkennbar. Die Ergebnisse bewiesen, dass das Umgebungslicht tatsächlich eine Photopolymerisation auszulösen vermag. Auch die Kinetik untermauert die Analogie zu einer mit künstlichem Licht ausgelösten Photo-GILCH-Reaktion.

Tab. 3.10.5.1: viertes Experiment zur Bestimmung der Ausbeuten: keine künstliche Bestrahlung. Lediglich das Umgebungslicht strahlte durch die Apparatur auf die Reaktionsmischung ein.

Rührzeitintervall [min]	Rührzeit gesamt [min]	M _n	Ausbeute [%]
30	30	-	0
30	60	170 800	5.8
30	90	250 600	9.3
30	120	306 900	12.9
30	150	357 500	14.6
gequenchtes Restvolumen	150	408 400	13.7

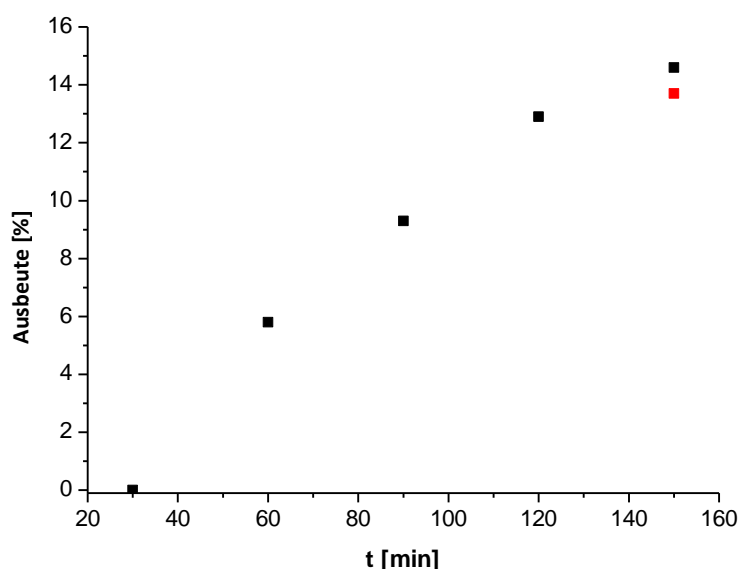


Abb. 3.10.5.2: Auftragung von Ausbeute gegen Rührzeit: es erfolgte keine künstliche Lichteinstrahlung. Hier ist ebenfalls deutlich erkennbar, dass die Ausbeute proportional mit der Zeit zunimmt. Somit ist bewiesen, dass das durch die Apparatur einfallende Umgebungslicht die Photo-GILCH-Polymerisation zu initiieren vermag.

Aus den einzelnen gezogenen Proben wurden die PPVs durch Ausfällen in Methanol isoliert und deren mittlere Molekulargewichte mit der GPC bestimmt. Die mittleren Molmassen nahmen überraschend hohe Werte an (Tab. 3.10.5.1, Abb. 3.10.5.3). Bei der Photo-Variante der GILCH-Reaktion korrelieren die Molmassen bekanntlich mit der Intensität des zur Initiierung befähigten Lichtes. Das Umgebungslicht, welches hier für die Photoinduzierung verantwortlich war, hat eine sehr geringe Intensität insbesondere im kurzwelligen Bereich, der für die Initiierung relevant ist. Daher war es zu erwarten, dass die mittleren Molekulargewichte hoch ausfallen würden. Die tatsächlich gefundenen Werte überschritten jedoch diese Erwartung noch erheblich. Anders als in Abschnitt 3.10.4 war bezüglich der zeitlichen Entwicklung der Molmassen weiterhin ein deutlicher Trend zu vermerken. Je

länger die Reaktionszeit war, desto länger wurden offensichtlich die Ketten (Tab. 3.10.5.1). Möglicherweise ist das darauf zurückzuführen, dass im Laufe der Polymerisation immer mehr Ketten durch Rekombination verbunden werden. Da bei der GILCH-Reaktion Makrodiradikale vorliegen, würden vermehrte Reaktionen letztlich dazu führen, dass die Ketten länger werden.

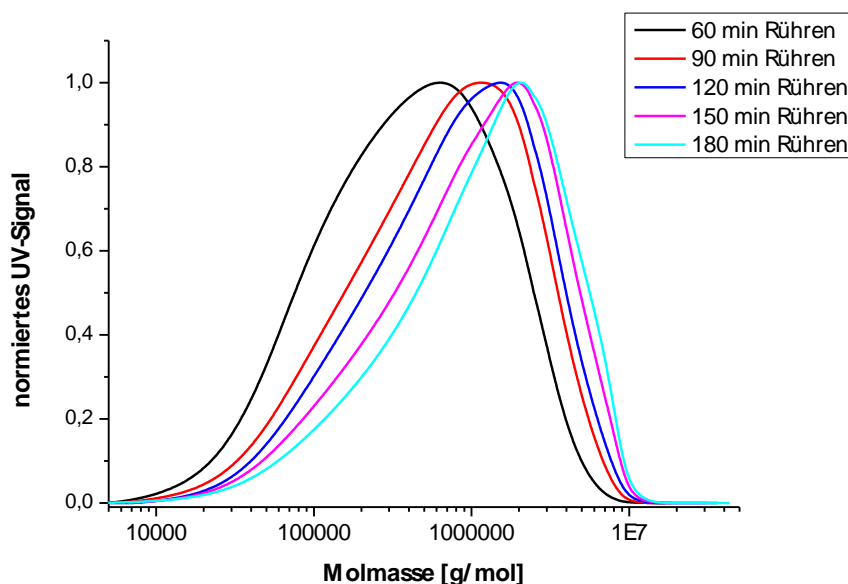


Abb. 3.10.5.2: Experiment, bei dem lediglich das Umgebungslicht zur Initiierung der Polymerisation genutzt wurde. Molmassenverteilungen der PPVs, die nach den entsprechenden Rührzeiten isoliert wurden. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die Molmassen mit der Zeit zunehmen.

3.10.6. Vergleich der Ausbeuten bei variablen Bestrahlungsintervallen

Im Hinblick auf eine potentielle praktische Anwendung der Photo-GILCH-Reaktion war es wichtig herauszuarbeiten, welche Bestrahlungsdauer am effizientesten ist, um in möglichst kurzer Zeit die höchsten Ausbeuten an möglichst strukturperfektem PPV zu erzielen. In Abschnitt 3.10.4 sind zwei Photo-GILCH-Reaktionen beschrieben, bei welchen eine Gesamtbestrahlungszeit von nur wenigen Minuten gegeben war. In einem weiteren Experiment war die Bestrahlungszeit auf 30 min ausgedehnt worden. Die übrigen Reaktionsparameter wie Konzentration und Lichtintensität wurden dabei so gut wie möglich konstant gehalten. Die Ausbeuten wurden für verschiedene Reaktionszeiten bestimmt und jeweils lineare Zusammenhänge festgestellt. Um die einzelnen Experimente nun besser miteinander vergleichen zu können, werden sie im Folgenden gemeinsam in einer Grafik dargestellt (Abb. 3.10.6.1).

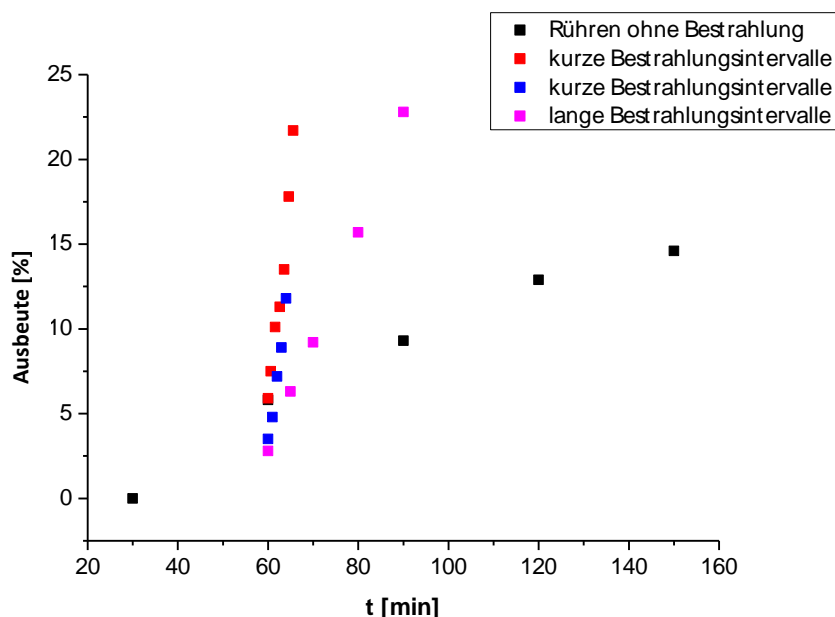


Abb. 3.10.6.1: Vergleich der einzelnen Experimente zur Bestimmung der Ausbeute. Rot und blau sind die beiden Experimente, bei denen nur bis zu knapp 6 min bestrahlt wurde. Magenta: Experiment bei dem die Bestrahlung insgesamt 30 min dauerte. Die schwarzen Punkte stellen das Experiment dar bei dem die Reaktionslösung ausschließlich dem Umgebungslicht ausgesetzt war.

Mit einem zusätzlichen Experiment konnte gezeigt werden, dass bereits das Umgebungslicht, das durch die Glasapparatur dringt, eine Polymerisation durch Photoinitiierung auslösen kann (Abschnitt 3.10.5). Bei diesem Experiment wurde die Reaktionslösung fünfmal 30 min, also insgesamt 150 min bei Umgebungslicht gerührt und alle 30 min eine Probe entnommen. Es kann demnach auch als eine Photo-GILCH-Polymerisation bezeichnet werden, bei der insgesamt über einen Zeitraum von 150 min mit Umgebungslicht „bestrahlt“ worden ist. Es ist zum Vergleich ebenfalls mit in das Diagramm eingezeichnet (Abb. 3.10.6.1, schwarze Punkte). Die Experimente, bei denen eine künstliche Lichteinstrahlung erfolgt war, beginnen im Diagramm erst bei einer Zeit von 60 min. Bei diesen wurden die Reaktionslösungen 60 min bei tiefen Temperaturen gerührt, um sicherzustellen, dass sich das Monomer quantitativ in das *p*-Chinodimethan umgesetzt hat. Vor der ersten Bestrahlungseinheit wurden Proben gezogen, um den Gehalt an PPV zu bestimmen, der ohne künstliche Lichteinstrahlung entstanden war. (Zum Zeitpunkt dieser Experimente war noch nicht bewiesen worden, dass die Photo-GILCH-Reaktion definitiv mit dem durch die Apparatur eindringenden Umgebungslicht initiiert werden kann.)

Der Vergleich der aufgetragenen Experimente zeigt, dass durch vergleichsweise kurze Lichtimpulse größere Ausbeuten pro Zeit erzielt werden können als durch längere Bestrahlungszeiten. Das wurde bereits kurz in Kapitel 3.10.4 angerissen. Es scheint, dass im Hinblick auf die Generierung hoher Ausbeuten nicht in erster Linie die Gesamtbestrahlungszeit von Bedeutung ist, sondern die Dauer der einzelnen Bestrahlungsintervalle. Es ist also effizienter, fünfmal hintereinander je eine Minute zu bestrahlen als durchgängig fünf Minuten. Dies scheint zunächst ungewöhnlich und überraschend zu

sein. Etwas klarer werden die Sachverhalte, wenn jedoch nicht nur die Bestrahlungsdauer, sondern auch die den Bestrahlungen nachfolgenden Dunkelphasen mit in Betracht gezogen werden. Die Zusammenhänge erinnern an Bestrahlungsexperimente, die in der Literatur beschrieben sind.¹⁰³ Hier wurden Photopolymerisationsexperimente durchgeführt, um die mittlere Lebensdauer von Makroradikalen zu bestimmen. Letztlich sollten mit dieser Methode die Geschwindigkeitskonstanten der Kettenwachstums- und der Kettenabbruchreaktion experimentell ermittelt werden. Dazu werden die Polymerisationsgeschwindigkeiten in einem zeitlichen Fenster bestimmt, bevor der stationäre Zustand erreicht ist. Dies wurde realisiert, indem abwechselnd für eine bestimmte Zeit bestrahlt wurde und dann jeweils eine Dunkelphase folgte, in der die Radikale abreagierten. Bestrahlungs- und Dunkelphase dauerten dabei jeweils gleich lang. Es wurde herausgefunden, dass bei kurzen Bestrahlungszeiten und Dunkelphasen die mittlere Radikalkonzentration einen größeren Wert annimmt als bei langen, vorausgesetzt, dass die Dauer der Bestrahlungs- und Dunkelphasen kleiner ist als die mittlere Lebensdauer der Radikale. Dies scheint zunächst paradox, denn aus kurzen Bestrahlungszeiten resultieren kleine Radikalkonzentrationen, da sich weniger Radikale bilden. Liegen jedoch kleine Radikalkonzentrationen vor, ist die Abbruchreaktion im Vergleich zur Radikalbildung langsamer. Mit anderen Worten: Da die Phase der Dunkelheit kürzer als die mittlere Lebensdauer der Makroradikale ist, haben diese nicht genug Zeit, um abzureagieren, bevor die nächste Bestrahlung einsetzt. Das heißt, die über die Zeit gemittelte Radikalkonzentration ist letztlich höher als bei längeren Zeiten der Hell- und Dunkelphasen. Daraus folgt dann auch, dass mehr Ketten gestartet werden und mehr Monomer verbraucht wird, sich also vermehrt Polymer bildet. In diesem Fall ist folglich auch die Ausbeute pro Zeiteinheit (hier aber: die Zeiten für die Hell- und Dunkelphasen zusammen aufsummiert) höher.

Mit diesen Informationen im Hintergrund, lassen sich die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse besser einordnen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass hier ähnliche Prozesse eine Rolle spielen. Bei den Bestrahlungsexperimenten, die in der Grafik aufgetragen sind, folgte auf jede Bestrahlung eine Dunkelphase von ca. 1-2 Minuten. Das heißt, in den vorliegenden Experimenten waren Bestrahlungs- und Dunkelphase nicht gleich lang. Dunkelphase bedeutet konkret, dass in dieser Zeit die Bestrahlung unterbrochen wurde, um eine Probe für die Ausbeutebestimmung zu entnehmen. Wie schon erwähnt, wurden bei den Experimenten mit kurzen Bestrahlungszeiten von einer Minute (Abb. 3.10.6.1: rot und blau) in kürzerer Zeit höhere Ausbeuten generiert als bei dem Experiment, bei dem mehrmals je 5 min bestrahlt worden war (Abb. 3.10.6.1: magenta). Da bei den kürzeren Bestrahlungseinheiten mehr PPV generiert wurde, muss sich in diesen beiden Experimenten die mittlere Radikalkonzentration auf einen größeren Wert eingespielt haben als bei dem Experiment, bei dem jeweils 5 min bestrahlt wurde. Das kann nur möglich sein, wenn ähnliche kinetische Prozesse wie bei dem oben beschriebenen Fallbeispiel aus der Literatur auftraten. Was durch die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente sicher gesagt werden kann, ist, dass die den Bestrahlungen jeweils nachfolgende Zeit der Dunkelphase

offensichtlich nicht ausreichte, um eine völlige Abreaktion der Radikale zu gewährleisten. Daraus kann geschlossen werden, dass die mittlere Lebensdauer der Radikale, die bei der Photo-GILCH-Polymerisation im Laufe der Reaktion entstehen, recht groß sein muss, die Polymerisation also weit über eine Minute, nachdem die Lichteinstrahlung aufhört, weitergeht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das darin begründet ist, dass bei der Photo-GILCH-Polymerisation im Gegensatz zu den oben beschriebenen Photopolymerisationen, bei der Abbruchreaktion lediglich Rekombinationen stattfinden, jedoch keine Disproportionierungen. Bei den Rekombinationsreaktionen wird die Polymerisation außerdem nicht abgebrochen, da dabei aus zwei Makrodiradikalen ein Makroradikal entsteht, das im Anschluss weiter polymerisieren kann. Desweiteren kann davon ausgegangen werden, dass bei den Experimenten mit den kürzeren Bestrahlungsintervallen weniger lichtinduzierte Nebenreaktionen auftreten, die Kettenabbrüche verursachen. Dadurch können die Ketten längere Zeit wachsen und dementsprechend wird hierbei eine höhere Ausbeute erzielt.

Bei dem Experiment, bei dem lediglich das Umgebungslicht die Polymerisation initiierte, wurden die niedrigsten Ausbeuten in Bezug auf die Zeit erhalten (Abb. 3.10.6.1, schwarze Punkte). Sehr wahrscheinlich ist, dass hier während Polymerisation sehr wenige Radikale gebildet werden, die dementsprechend in wesentlich geringerem Maße Monomer umsetzen. Außerdem scheinen hier die lichtinduzierten Abbruchreaktionen nahezu keine Rolle zu spielen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass hinsichtlich einer praktischen Anwendung der photoinitierten GILCH-Polymerisation zu kurz andauernden Lichtimpulsen, gefolgt von 1-2 min andauernden Dunkelphasen, gegriffen werden sollte, um schnell hohe Umsätze bzw. Ausbeuten zu erreichen.

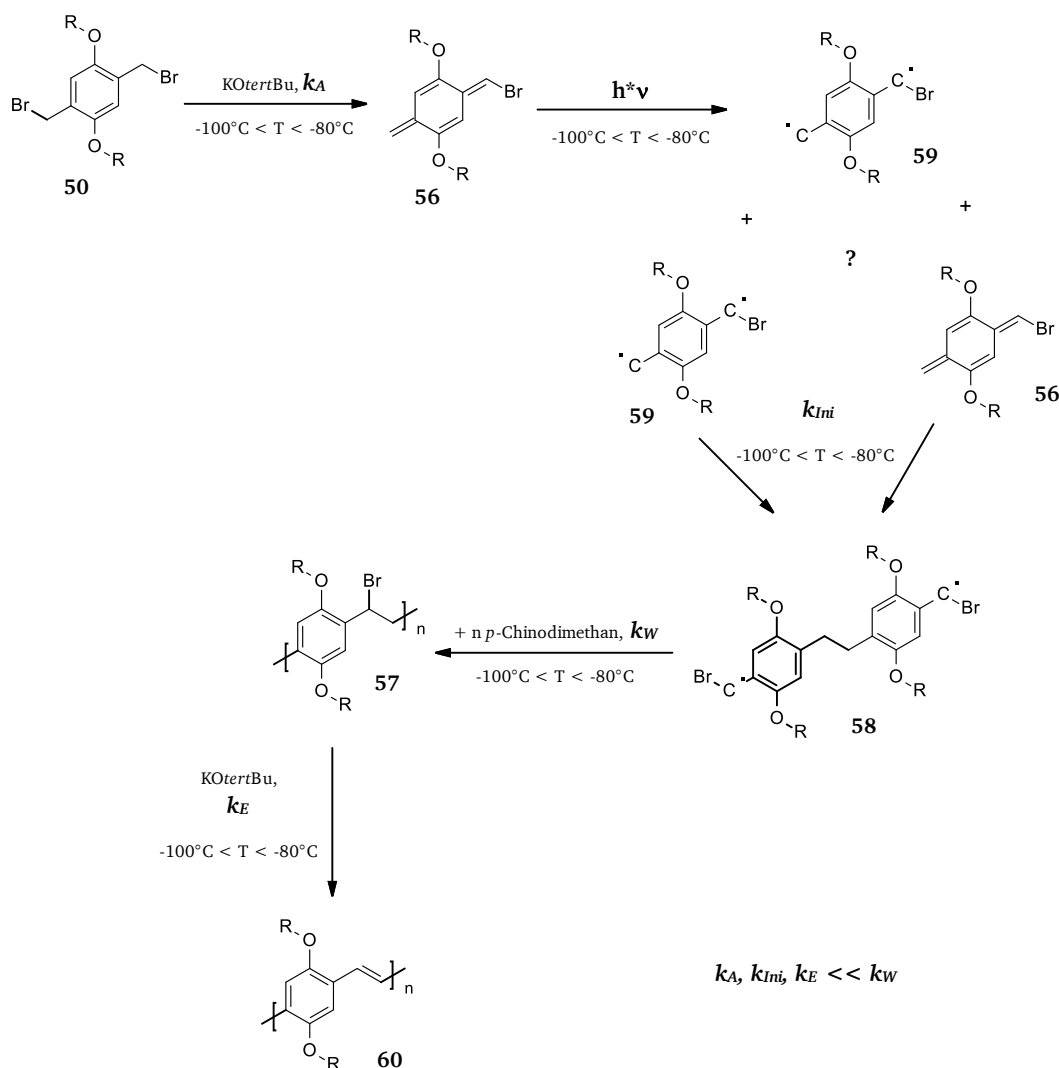
3.11. Mechanismus der photoinitierten GILCH-Polymerisation

Die Ergebnisse der verschiedenen mechanistischen Untersuchungen der photoinduzierten GILCH-Reaktion führten dazu, dass die einzelnen Teilprozesse schließlich in einem geschlossenen Gesamtmodell des Mechanismus zusammengefasst werden konnten. Dieses stellt sich wie folgt dar: Durch Zugabe von KO_{tert}Bu zu einer Lösung aus EHO-Monomerem **50** und THF kann bei tiefen Temperaturen von $-100\text{ °C} < T < -80\text{ °C}$ das eigentliche Monomere *p*-Chinodimethan **56** gebildet werden. Diese Reaktion ist unter den genannten Bedingungen ein langsamer Eliminierungsprozess (k_A) (Schema 3.11.1). Wird das *p*-Chinodimethan in diesem Temperaturbereich gehalten, ist es unter völligem Lichtausschluss stabil und reagiert allenfalls in sehr geringen Anteilen zu PPV.

Durch Bestrahlung mit UV-Licht, das Wellenlängen aufweist, die der Absorption des *p*-Chinodimethans entsprechen, kann die Polymerisation ausgelöst werden. Es konnte gezeigt werden, dass hohe Lichtintensitäten eine hohe Radikalkonzentration im Reaktionsgemisch erzeugen, was kurze PPV-Ketten zur Folge hat. Wenn die Radikalkonzentration durch Verringern der Intensität des initiiierenden

Lichtes herabgesetzt wird, erhält man entsprechend deutlich höhere Molekulargewichte. Bei der photoinduzierten GILCH-Reaktion ist die Kettenlänge außerdem nahezu unabhängig von der Reaktionszeit.

Bei tiefen Temperaturen ist das *p*-Chinodimethan stabil, das heißt, die Dimerisierung zu **58** ist offensichtlich kinetisch gehemmt. Durch Bestrahlung mit Licht, das dem Absorptionsbereich des *p*-Chinodimethans **56** entspricht, kann die Polymerisation ausgelöst werden. Die strukturelle Beschaffenheit der initiiierenden Spezies muss an dieser Stelle offenbleiben. Es wurde bereits erläutert, dass bei der thermischen Initiation das dimere Diradikal **58** als Initiator-molekül identifiziert wurde. Laut DFT-Rechnungen bildet sich dieses Molekül direkt aus zwei *p*-Chinodimethanmolekülen und nicht durch das monomere Diradikal **59**.⁹⁰ Dies passt zu der Tatsache, dass es bisher unmöglich war, das Diradikal **59** experimentell nachzuweisen. Die Analyse der Nebenprodukte von photoinduziert durchgeführten Polymerisationen ergab, dass dieselben Cyclophane gebildet werden wie bei der klassischen GILCH-Reaktion. Dies deutet darauf hin, dass das Diradikal **58** auch in den Initiierungsprozess der lichtausgelösten Polymerisation involviert ist. Da allerdings die Polymerisation bei tiefen Temperaturen unter Lichtausschluss völlig unterdrückt werden kann, besitzen definitiv die *p*-Chinodimethanmoleküle nicht genügend Energie, um die Aktivierungsbarriere zur Dimerisierung dort thermisch zu überwinden. Aufgrund dessen liegt die Vermutung nahe, dass durch Photonenabsorption in einem vorgelagerten Prozess durch den π - π^* -Übergang das monomere Diradikal **59** erzeugt wird. Durch den durch Lichtabsorption bewirkten Energiegewinn kann **59** im Anschluss zum initiiierenden Diradikal **58** dimerisieren. Für die Bildung des Dimer-Diradikals **58** stehen theoretisch zwei Wege offen: Entweder es lagert sich das monomere Diradikal an ein nicht angeregtes Chinodimethanmolekül im elektronischen Grundzustand an, oder die Dimerisierung geschieht durch Rekombination zweier Diradikale **59** (Schema 3.11.1). Welcher von beiden Mechanismen tatsächlich für die Dimerisierung verantwortlich ist, konnte bisher nicht beantwortet werden. Entscheidend wird dies von der Radikalkonzentration abhängen, denn diese bestimmt die Wahrscheinlichkeit der Rekombination. Allerdings gibt es einen Hinweis darauf, dass die Dimerbildung hier vorwiegend auf einer Reaktion von **59** mit nicht-angeregtem **56** beruht: Die Nebenproduktanalyse hat gezeigt, dass *p*-Cyclophane in gleicher Zusammensetzung und mit gleicher Konstitution (1,2-Positionierung der beiden Brom-Atome) entstehen wie bei dem thermischen Prozess. Da eine Radikalrekombination bezüglich der Selektivität der Kopplungsreaktion deutlich weniger selektiv sein sollte als die „reguläre“ Addition eines ersten *p*-Chinodimethan-Monomers in Kopf-Schwanz-Geometrie an das aktivierte Diradikal **59**, spricht einiges dafür, dass das Dimer-Diradikal hier aus einer Reaktion von **59** mit **56** resultiert und nicht aus der Rekombination von zwei Molekülen **59**.



Schema 3.11.1: Zusammenfassung des Modell-Mechanismus der photoinitierten GILCH-Polymerisation unter Einbeziehen der Kinetik

Desweiteren wurde herausgefunden, dass bei der lichtinduzierten GILCH-Polymerisation zunächst das Precursorpolymere PPBr **57** als eine isolierbare Zwischenverbindung entsteht, wohingegen beim thermischen GILCH-Prozess das PPBr sofort weiter zum PPV reagiert, wenn hinreichend Base vorhanden ist. Die polymeranaloge Eliminierung von Bromwasserstoff aus den PPBr-Ketten, die letztendlich zur Ausbildung der PPV-Ketten **60** führt, ist bei tiefen Temperaturen kinetisch stark gehemmt, verläuft also sehr langsam. Es konnte gezeigt werden, dass die HBr-Eliminierung bei tiefen Temperaturen durch Licht der Wellenlängen unterhalb von 455 nm beschleunigt werden kann.

Die dargelegten Sachverhalte führten zu der Schlussfolgerung, dass bei der photoinitierten GILCH-Reaktion der Geschwindigkeits-bestimmende Schritt (zumindest bei niedriger Lichtintensität) die Bildung der initiierten Einheit **59** ist (k_{Ini}). Die eigentliche Polymerisation hingegen erfolgt sehr schnell (k_W). Die Zweiteliminierung wiederum ist ein langsamer Prozess (k_E), der seinerseits ebenfalls wieder eine Lichtanregung braucht, um unter den Bedingungen der Photopolymerisation abzulaufen. Die photoinitierte GILCH-Polymerisation kann somit in mindestens vier relevante Teilprozesse

unterteilt werden: Monomeraktivierung durch Lichtabsorption (k_M), Initiatorbildung durch Dimerisierung (k_{ini}), Kettenwachstum (k_w) und Zweiteliminierung aus der Polymerkette (k_E) (Schema 3.11.1).

Weiterhin scheint bei der GILCH-Photopolymerisation ein bislang unbekannter Prozess eine Rolle zu spielen, der radikalische Kettenenden irreversibel deaktiviert, ohne dass es zu einer Rekombination wachsender Kettenenden kommt. Eine solche Reaktion ist bei der thermischen GILCH-Reaktion bislang nicht beobachtet worden. Diese Nebenreaktion ist offensichtlich lichtgesteuert und hängt zudem von der Lichtintensität ab. Es wäre denkbar, dass durch das einstrahlende Licht Bromradikale von den während der Photopolymerisationen entstehenden Makroradikalen, an deren Ende sich Bromatome befinden, abgespalten werden. Auf diese Weise würden Carbene entstehen, welche dann wiederum beispielsweise eine Reaktion mit dem Lösungsmittel eingehen können, wodurch letztlich der Radikalcharakter der Kettenenden unwiederbringlich verloren geht. Diese Überlegungen müssen an dieser Stelle jedoch vage bleiben, da sie bisher aus zeitlichen Gründen noch nicht experimentell untermauert werden konnten.

4. Photopolymerisation zu unlöslichen PPVs

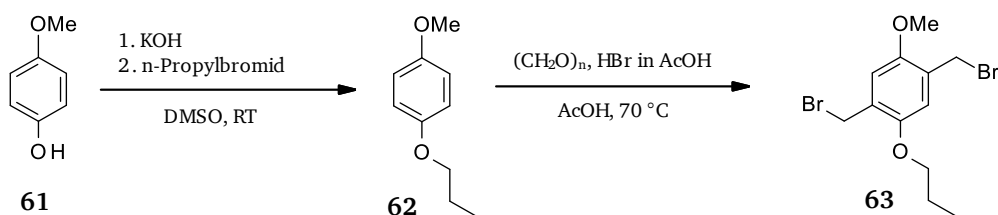
Für die Herstellung eines OLED-Devices werden PPVs aus Lösung prozessiert. Die entsprechenden PPVs müssen dazu logischerweise in einem Lösungsmittel lösbar sein. Im Gegenzug dazu konnten unlösliche PPVs bisher nicht als Schicht verarbeitet werden. Die photoinitierte GILCH-Polymerisation scheint ein vielversprechender Ansatz zu sein, auch unlösliche PPVs als Emitterschicht für den Bau von Devices zugänglich zu machen.

Die Idee hierbei ist, das zu polymerisierende Monomere zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel in Lösung zu bringen. Die fertig präparierte Monomerlösung kann dann als Schicht auf ein Substrat aufgebracht werden. Bei tiefen Temperaturen wird die Monomerschicht anschließend mit einer Base behandelt, um das Monomere in die polymerisationsaktive chinoide Struktur zu überführen. Dann kann diese aktivierte Monomerschicht mit Licht bestrahlt werden, um die Polymerisation zu starten. Es wäre so möglich PPVs, die in ihrer Endform unlöslich sind, dennoch als Schichten zu applizieren. Dadurch könnten relativ aufwändige Precursor-Routen ersetzt werden. Hinzu kommt der Aspekt, dass durch die Initiierung der Polymerisation mit Licht Bereiche auf der Schicht ausgespart werden könnten. Somit würde zusätzlich eine Strukturierung der Schicht möglich sein. Die konkrete Aufgabe im Rahmen dieser Arbeit war es, ein Modellmonomer zu finden, welches im Sinne eines „Proof of Concept“ durch eine photoinitierte GILCH-Polymerisation zu einem unlöslich PPV umgesetzt werden kann.

Die Voraussetzung für ein geeignetes Monomer war, dass es sich einerseits durch Basenzugabe bei tiefen Temperaturen quantitativ in die chinoide Zwischenstufe überführen lässt, ohne in bedeutenden Mengen gleich auch thermisch zu polymerisieren. Das Monomer muss ferner zu einem PPV führen, das nicht löslich ist. Das α,α' -Dibrom-*p*-xylol lässt sich durch eine GILCH-Reaktion zwar in ein völlig unlösliches PPV überführen. Dieses Monomer lässt sich jedoch in den Temperaturbereichen, die bei einer photoinitierten GILCH-Reaktion vorherrschen, nicht quantitativ in die chinoide Zwischenstufe überführen, ohne gleichzeitig auch zu polymerisieren. Aus diesem Grund war dieses Monomer für die geplanten Studien nicht geeignet. Dasselbe wurde für α,α' -Dichlor-*p*-xylol herausgefunden.

Das EHO-Monomer, welches für die mechanistischen Studien dieser Arbeit verwendet wurde, lässt sich bekanntlich bei Temperaturen zwischen -100 °C und -80 °C quantitativ zum *p*-Chinodimethan umsetzen. Es war daher die Idee, anstelle der Ethylhexoxyketten z.B. Methoxy- oder Propoxygruppen als Substituenten an den Aromaten anzubringen. Dadurch würde eine nahezu gleiche elektronische Struktur des aromatischen Ringes erzeugt, wie sie bei dem EHO-Monomeren **50** vorliegt. Somit müsste auch die quantitative Überführung des Moleküls in die chinoide Form möglich sein. Durch die kurzen unverzweigten Alkoxygruppen wäre zusätzlich die Unlöslichkeit der resultierenden PPVs gewährleistet. Als Modellmonomer wurde schließlich 1,4-Bis(brommethyl)-2-methoxy-5-propoxybenzol **63** ausgewählt. Für dessen Darstellung wurde zunächst ausgehend von 4-Methoxyphenol **61** der Diether

1-Methoxy-4-propoxybenzol **62** synthetisiert. Es folgte eine BLANC-Reaktion, durch die schließlich 1,4-Bis(brommethyl)-2-methoxy-5-propoxybenzol **63** erhalten werden konnte (Schema 4.1).



Schema 4.1: Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2-methoxy-5-propoxybenzol **63**

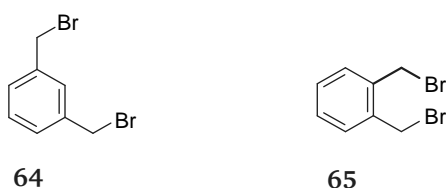
Das 1,4-Bis(brommethyl)-2-methoxy-5-propoxybenzol **63** wurde schließlich bei tiefen Temperaturen mit einem Überschuss Base versetzt, um die chinoide Zwischenstufe zu generieren. Testweise wurde die Reaktionslösung mit einer TEMPO-Lösung gequenchet, um den Umsatz nach einer Stunde Rührzeit zu bestimmen. So konnte festgestellt werden, wieviel PPV im Zuge der Präparation durch die Einwirkung von Umgebungslicht entstanden war. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Blindprobe konnten Umsätze von 3-7 % gefunden werden. Im Anschluss wurde in einem weiteren Experiment nach einstündiger Baseneinwirkung die *p*-Chinodimethanolösung für 10 min mit der 100 W-Glühbirne bestrahlt. Dadurch konnte die Ausbeute an PPV auf 21.9 % gesteigert werden, was mit den früheren Studien in guter Übereinstimmung stand. Die aus 1,4-Bis(brommethyl)-2-methoxy-5-propoxybenzol **63** resultierenden PPVs hatten eine dunkelrote Farbe. Nach dem Trocknen bildeten sich sehr stabile Polymerfilme, was auf eine effektive Verschlaufung der Polymerketten schließen ließ. Wie erwartet, konnten die isolierten PPVs in keinem gängigen Lösungsmittel mehr gelöst werden. Weitere Charakterisierungsverfahren wie die NMR-Spektroskopie oder die GPC konnten daher nicht angewandt werden.

Anhand dieses modellhaften Beispiels kann eindeutig geschlossen werden, dass durch die photoinitierte GILCH-Reaktion auch unlösliche PPVs gewonnen werden können. Damit scheint auch die anfangs erläuterte Idee, die Polymerisation in dünnen Schichten durch Lichteinstrahlung zu bewirken, vielversprechend zu sein.

5. GILCH-Polymerisation von Monomeren mit nicht *para*-ständigen Brommethylgruppen

5.1. Einführung

Der dritte Teil dieser Forschungsarbeit bestand in der Aufgabe zu untersuchen, ob Monomere mit neuartigen Substitutionsmustern mittels der GILCH-Reaktion polymerisierbar sind. Im Blickfeld standen hier zunächst Monomere, deren Brommethylgruppen sich nicht wie üblich in *para*-Stellung, sondern in *meta*- bzw. *ortho*-Stellung zueinander befinden. Die einfachsten Vertreter mit derartigen Substitutionsmustern sind hierbei α,α' -Dibrom-*m*-xylol **64** und α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** (Schema 5.1.1).



Schema 5.1.1: Versuch der GILCH-Polymerisation von α,α' -Dihalo-*m*-xylol **64** und α,α' -Dihalo-*o*-xylol **65**

In der Literatur ist bereits die radikalische Polymerisation von 1-Methoxy-*o*-chinodimethan unter Verwendung eines radikalbildenden Initiators beschrieben.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ In einer anderen Arbeit wird die basenaktivierte Polymerisation von *o*-Xylol-bis(dimethylsulfonium)tetrafluoroborat erwähnt, wobei das erhaltene Endprodukt nicht näher charakterisiert werden konnte.¹⁰⁷ Die GILCH-Reaktion unter Verwendung von α,α' -Dibrom-*m*-xylolen und α,α' -Dibrom-*o*-xylolen war zu Beginn dieser Arbeit jedoch in der Literatur völlig unbekannt. Als erstes sollte daher getestet werden, ob sich unsubstituierte Dihalogenxylole grundsätzlich mittels einer GILCH-Reaktion zu Polymeren umsetzen lassen. Desweiteren war es die Aufgabe, die Monomere durch Einführen diverser etherverbrückter Seitenketten zu modifizieren. Anschließend sollten diese ebenfalls einer GILCH-Reaktion unterzogen werden. Die jeweils resultierenden Polymere sollten im Anschluss entsprechend charakterisiert werden. Zuletzt sollte getestet werden, ob mit der photoinduzierten Variante der GILCH-Reaktion solche Polymere hinsichtlich Kettenlänge, Ausbeute usw. modifiziert oder gar verbessert werden können.

5.2. GILCH-Polymerisation von α,α' -Dibrom-*m*-xylol

Bei der GILCH-Polymerisation werden α,α' -Dibrom-*p*-xylolderivate mit einer starken, nicht nucleophilen Base versetzt. Die Base bewirkt eine konzertierte 1,6-Eliminierung von Bromwasserstoff. Dadurch entsteht das eigentliche Monomere der GILCH-Reaktion, das *p*-Chinodimethan. Das Gelingen einer Polymerisation von α,α' -Dibrom-*m*-xylol **64** über die GILCH-Route hätte demnach zur Voraussetzung, dass durch die Zugabe der Base eine chinoide Zwischenstufe generiert werden kann.

Beim Einsatz von α,α' -Dibrom-*m*-xylol **64** müsste die Abstraktion/Eliminierung von Bromwasserstoff folglich über eine 1,5-Eliminierung stattfinden. Dieser Vorgang schien bereits durch elektronische und mechanistische Überlegungen ausgeschlossen. Daher war eine erfolgreiche GILCH-Polymerisation von α,α' -Dibrom-*m*-xylol **64** von vorne herein nicht zu erwarten. Es wurde vielmehr vermutet, dass Substitutionsprodukte entstehen. Um das letztlich zu beweisen und eine Überraschung bezüglich eines unerwarteten Reaktionspfades auszuschließen, wurde das α,α' -Dibrom-*m*-xylol **64** dennoch einer klassischen, d.h. thermisch induzierten GILCH-Reaktion unterzogen. Die Reaktionsmischung wurde im Anschluss zum Ausfällen in MeOH gegeben, wobei eine klare Lösung und keinerlei Niederschlag resultierte. Schon dadurch war deutlich ersichtlich, dass kein Polymer entstanden sein konnte. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt und das Rohprodukt aufgearbeitet, wobei ein farbloses Öl als Produkt erhalten wurde. Durch ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Öls konnte schließlich eindeutig gezeigt werden, dass es sich - wie erwartet - um das Substitutionsprodukt **66** handelt (Abb. 5.2.1).

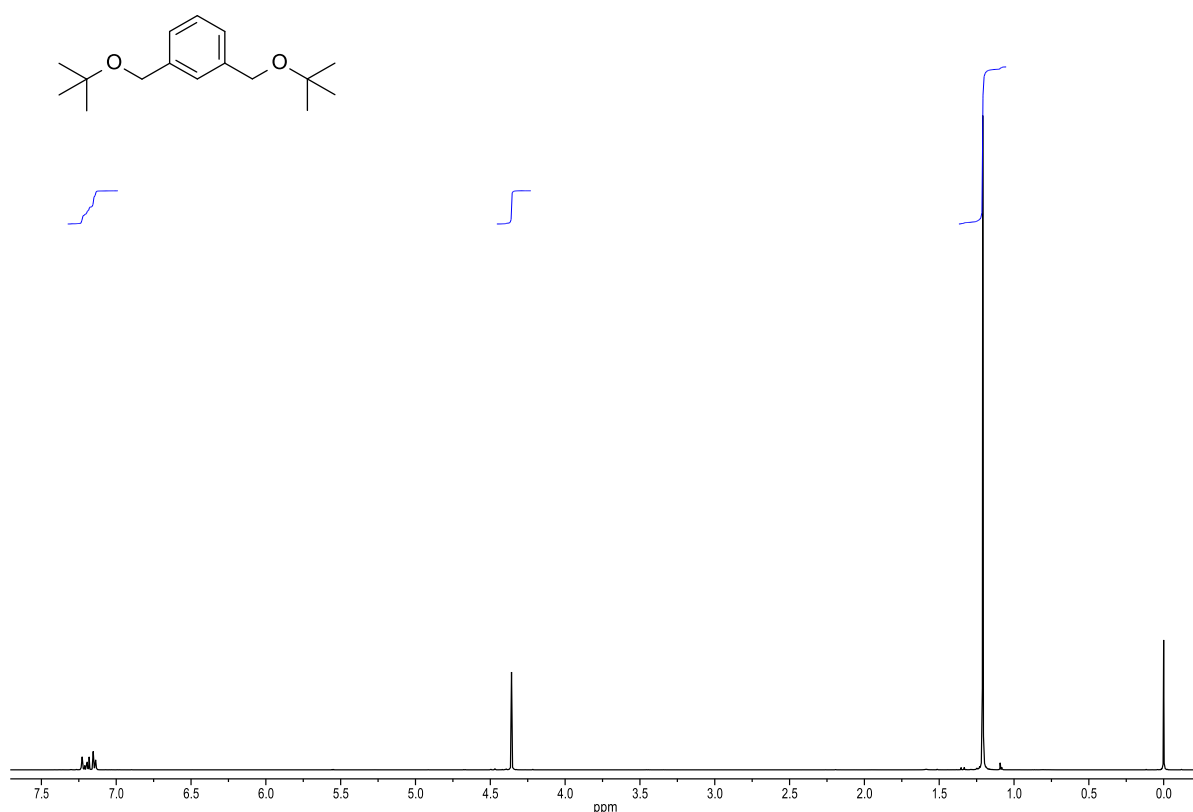
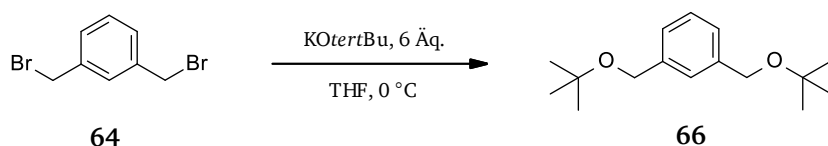


Abb. 5.2.1: ^1H -NMR-Spektrum von 1,3-Bis(*tert*-butoxymethyl)benzol **66**. Bei 1,21 ppm ist deutlich das Signal der *tert*-Butylgruppe erkennbar. Bei 4.36 ppm befindet sich das Signal der Wasserstoffatome in benzylicher Stellung, das durch die Nachbarschaft zum Sauerstoff des gebildeten Ethers charakteristisch tieffeldverschoben ist.

Zwischen 7.0 und 7.5 ppm sind die Signale der aromatischen Protonen zu sehen. Bei 4.36 ppm erscheint das Signal der Wasserstoffatome, die sich in benzyli-scher Stellung befinden, als ein Singulett. Die typische Tieffeldverschiebung der benzyli-schen Protonen ist auf die direkte Nachbarschaft zu den Sauerstoffatomen zurückzuführen. Bei 1.21 ppm ist das Singulett erkennbar, welches den 18 Methylprotonen der *tert*-Butoxygruppen zuzuordnen ist. Der Vergleich aller Integrale zeigt, dass die *tert*-Butoxygruppen tatsächlich chemisch angebunden sind. Ferner ist kein Signal für die Wasserstoffatome der Brommethylgruppen mehr zu erkennen. Dadurch wird zusätzlich untermauert, dass beide Brom-Substituenten durch nucleophile Substitution vollständig durch *tert*-Butoxygruppen ersetzt wurden. Somit ist gesichert, dass es sich bei dem Produkt um den Diether **66** handelt (Schema 5.2.1). Das Ergebnis zeigt erwartungsgemäß, dass die GILCH-Reaktion zur Generierung von “*m*-PPVs” nicht geeignet ist. Hierzu muss daher auf Stufenprozesse wie beispielsweise die WITTIG-, WITTIG-HORNER- oder HECK-Reaktion zurückgegriffen werden.^{32,108,109}

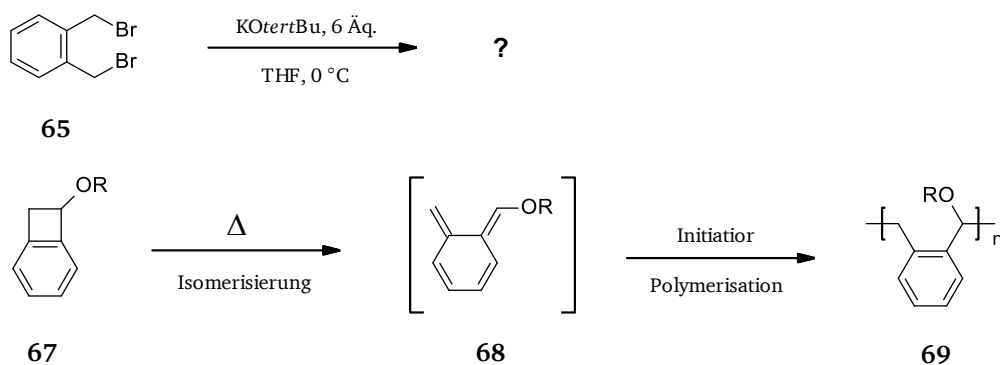


Schema 5.2.1: α,α' -Dibrom-*m*-xylol **64** wird mit KO*tert*Bu umgesetzt: Es entsteht kein Polymer, sondern erwartungsgemäß das Substitutionsprodukt **66**.

5.3. GILCH-Polymerisation von α,α' -Dibrom-*o*-xylol

Es waren CHINO et al., die erstmalig eine radikalische Polymerisation von 1-Methoxy-*o*-chinodimethan **68** in der Literatur beschrieben hatten. Dieses “Monomer” wurde *in situ* durch thermische Isomerisierung aus 1-Brombenzocyclobuten **67** gewonnen. Für die Initiierung der anschließenden Polymerisation war die Zugabe eines Radikalstarters erfolgt. Schließlich wurde das Polymer **69** erhalten.¹⁰⁴⁻¹⁰⁶

Von seiner Struktur her erinnert das von CHINO et al. postulierte Intermediat **68** an das bei einer GILCH-Reaktion entstehende *p*-Chinodimethan (Schema 5.3.1). CHINOS Ergebnisse unterstützten demnach die Vermutung, dass α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** mittels einer GILCH-Reaktion polymerisierbar sein könnte.



Schema 5.3.1: Polymerisation von α, α' -Dibrom-*o*-xylol **65** nach GILCH und die von CHINO et al. beschriebene Polymerisation von 1-Brombenzocyclobuten **67**

Um zu testen, ob die GILCH-Reaktion mit α, α' -Dibrom-*o*-xylol **65** funktioniert, wurde **65** in THF gelöst und bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Überschuss Base versetzt. Die bräunlich trübe Reaktionsmischung wurde im Anschluss in einen Überschuss an Methanol gegeben, wobei allerdings kein Polymer abgetrennt werden konnte. Daher wurde das Rohprodukt als Ganzes charakterisiert. Durch ^1H -NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass es sich beim Rohprodukt um ein Stoffgemisch handeln musste (Abb. 5.3.1). Es sind sowohl stark verbreiterte Absorptionen als auch gut aufgelöste, schmale Signale zu erkennen. Die scharfen Signale rühren vermutlich von einer oder mehreren niedermolekularen Substanzen her, die nicht näher charakterisiert werden konnten. Die stark verbreiterten Signale deuten darauf hin, dass zusätzlich entweder Oligomere oder Polymere entstanden sein mussten. Dabei sind die Signale der Aromaten im Bereich von 7.0 bis 8.0 ppm zu finden. Ungewöhnlich ist das verbreiterte Signal zwischen 5.0 und 6.0 ppm. Es könnte darauf hindeuten, dass das polymere bzw. oligomere Material entweder Brommethyl- oder Ethergruppen enthält. Durch GPC wurde ein zahlenmittleres Molekulargewicht von $M_n = 4\,000\text{ g/mol}$ ermittelt. Die Ergebnisse konnten mehrfach reproduziert werden. Durch diese ersten Versuche konnte die anfängliche Vermutung bestätigt werden, dass α, α' -Dibrom-*o*-xylol **65** mittels der GILCH-Reaktion zumindest zu einem Oligomeren polymerisiert werden kann. Die Konstitution dieses Oligomeren war auf dieser Stufe allerdings noch vollkommen ungeklärt und vermutlich nicht die eines konstitutionell einheitlichen PoPVs.

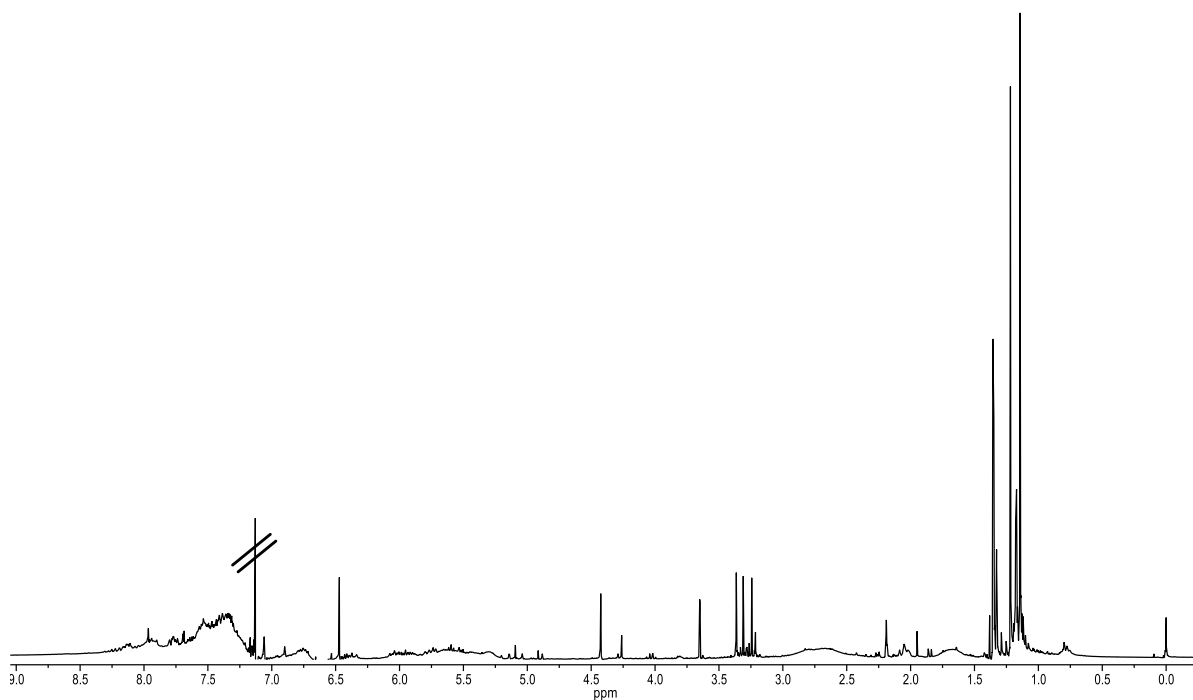


Abb. 5.3.1: ^1H -NMR-Spektrum des oligomeren Produktes, das durch einen ersten Versuch der GILCH-Polymerisation von α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** erhalten werden konnte. Es sind unter anderem deutlich verbreiterte Signale erkennbar, die auf oligomeres bzw. polymeres Material hindeuten. Markierte Signale stammen vom Lösungsmittel.

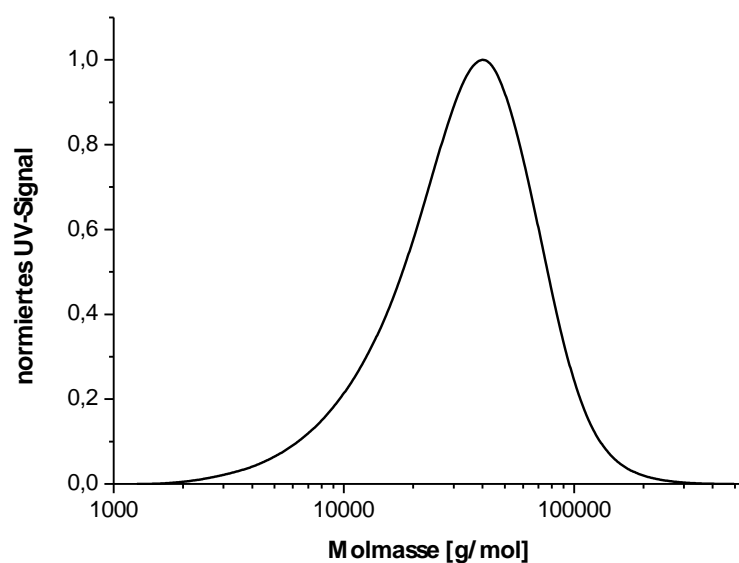


Abb. 5.3.2: Molekulargewichtsverteilung eines Polymeren, das durch die GILCH-Reaktion von α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** gewonnen werden konnte.

In der Hoffnung, die Ausbeute an Oligomeren sowie deren Kettenlänge zu erhöhen, wurde die Monomerkonzentration in weiteren Reaktionen sukzessive erhöht. Durch die Erhöhung der Monomerkonzentration von ursprünglich 0.02 mmol/mL auf 0.04 mmol/mL konnte schließlich tatsächlich polymeres Material gewonnen werden. Das zahlenmittlere Molekulargewicht betrug nach Aussage der Relativmethode GPC $M_n = 23\,900$ g/mol (Abb. 5.3.2). Da auch dieses Ergebnis sehr gut reproduziert werden konnte, resultierte die Vermutung, dass die erzielten mittleren Molmassen stark von der Konzentration des Monomers **65** abhängig sind. Um diese Abhängigkeit zu beweisen, folgten GILCH-Reaktionen, bei welchen mit Konzentrationen von 0.16 mmol/mL und schließlich von 0.32 mmol/mL α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** gearbeitet wurde. Bei einer GILCH-Polymerisation von α,α' -Dibrom-*p*-xylol-Derivaten führt eine vergleichbare Vorgehensweise normalerweise zu einem kompletten Vergelen des Ansatzes. Da im Gegensatz dazu die Viskosität der Reaktionsmischung während der Polymerisation von α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** nicht erkennbar zugenommen hatte, stand einer solchen massiven Erhöhung der Monomerkonzentration jedoch scheinbar nichts entgegen. Durch Zugabe von MeOH konnten nach Abschluss der Umsetzung wiederum signifikante Mengen an Polymeren ausgefällt und per NMR-Spektroskopie und GPC analysiert werden. Die Polymerisation unter Verwendung der Monomerkonzentration von 0.16 mmol/mL ergab Produkte mit zahlenmittlerem Molekulargewicht von $M_n = 38\,500$ g/mol. Da keine Informationen zur Kettengestalt in Lösung und somit zum hydrodynamischen Volumen der erhaltenen Kettenmoleküle vorlagen, war die Aussage der Relativmethode GPC allerdings beschränkt. Um daher auch eine Aussage zum absoluten Molekulargewicht zu erhalten, wurden ergänzend GPC-MALLS-Messungen durchgeführt. Es wurde so ein absoluter Wert von $M_n = 62\,800$ g/mol erhalten (Abb. 5.3.3), was deutlich - fast um das Doppelte - über dem durch Kalibration gegen Polystyrol erhaltenen Ergebnis lag. Durch den Einsatz einer Konzentration von 0.32 mmol/mL schließlich konnte ein Polymer isoliert werden, welches laut GPC mit Polystyrolkalibration eine zahlenmittlere Molmasse von $M_n = 51\,700$ g/mol und laut Lichtstreuung einen Wert von $M_n = 240\,700$ g/mol aufwies. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.3.1 zusammengefasst. Sie untermauern deutlich die aufgestellte Vermutung, dass die bei den erhaltenen Polymeren realisierten mittleren Molmassen stark mit der Monomerkonzentration korrelieren. Die Molmassen, die durch GPC-MALLS detektiert wurden, zeigen außerdem, dass es sich um sehr hochmolekulares polymeres Material handelt, dessen Ketten allerdings deutlich stärker verknäuelte sein mussten als die des als Standard genutzten Polystyrols. Über die ersichtliche Bimodalität der GPC-Kurven der hochmolekularen Polymeren könnten an dieser Stelle bestenfalls Mutmaßungen gemacht werden (Abb. 5.3.3). Um Aussagen darüber treffen zu können, wie es zu dieser Kurvengestalt kommt, ist es in Zukunft unerlässlich, zunächst die genaue Struktur des Polymeren herauszufinden.

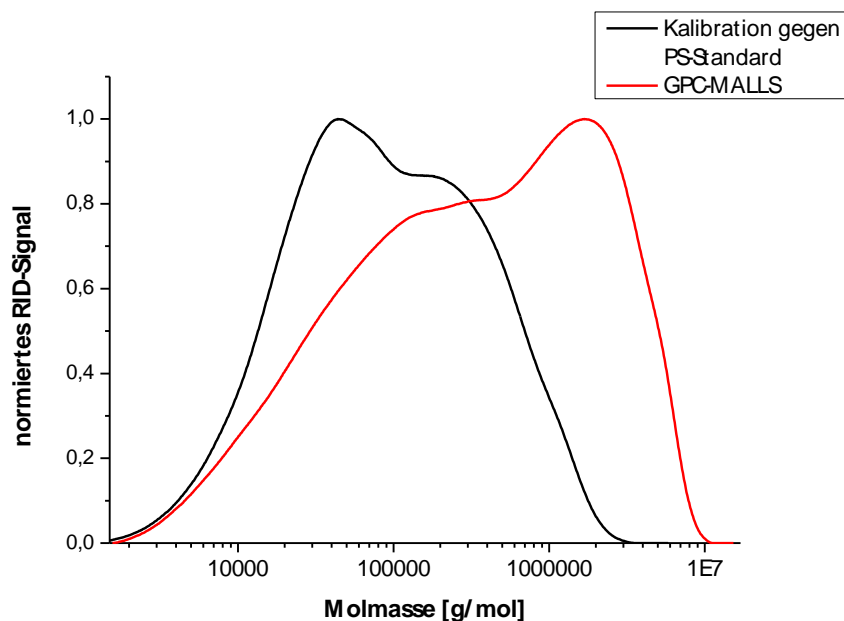


Abb. 5.3.3: Molekulargewichtsverteilung der Polymeren, die durch die GILCH-Reaktion von α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** gewonnen werden konnten. Hierfür wurde mit einer für GILCH-Reaktionen ungewöhnlich hohen Monomerkonzentration von $c = 0.32$ mmol/mL gearbeitet. Es wurde zusätzlich das absolute mittlere Molekulargewicht per GPC-MALLS bestimmt (rote Kurve).

Tab. 5.3.1: Zunahme des mittleren Molekulargewichtes bei zunehmender Konzentration c an α,α' -Dibrom-*o*-xylol **66**

c [mmol/mL]	M_n [g/mol] Polystyrolkalibration
0.02	4 000
0.04	23 900
0.16	38 500
0.32	51 700

Es gelang schließlich auch, das hochmolekulare Polymer von den niedermolekularen Nebenprodukten abzutrennen und von der Reinsubstanz ein ^1H -NMR-Spektrum aufzunehmen. Durch die stark verbreiterten Signale konnte hierbei der polymere Charakter der Substanz eindeutig bestätigt werden (Abb. 5.3.4). Zunächst schienen die chemischen Verschiebungen ungewöhnlich und ließen sich nicht sofort einordnen. Vergleicht man das Spektrum jedoch mit dem des Polymeren, welches von CHINO et al. synthetisiert und charakterisiert wurde, so sind deutliche Ähnlichkeiten zu erkennen (Schema 5.3.1, Abb 5.3.4).^{104,105} Das ließ den Rückschluss zu, dass es sich um eine ähnliche Struktur handeln könnte, wie sie CHINO et al. für ihr Polymer postuliert hatten. Im Bereich von 6.73-7.89 ppm ist ein Multipllett zu sehen, welches den aromatischen Protonen (**d**) der Phenylringe zuzuordnen ist. Die Signale von 5.32 – 5.86 ppm gehören zu den Protonen (**b**) und von 2.57-2.73 ppm zu (**c**) (Abb. 5.3.4). Im von

CHINO synthetisierten Polymeren befindet sich in der Kette eine Methoxygruppe, deren Signal aufgrund der Verknüpfung mit dem Sauerstoffatom tieffeldverschoben bei ca. 3 ppm erscheint.^{104,105} Im hier synthetisierten Polymeren liegt im Gegensatz dazu eine *tert*-Butoxy-Gruppe vor, deren Methylgruppen dem Signal bei ca. 1.59 ppm zuzuordnen ist. Offenbar findet anstelle einer Eliminierung von Bromwasserstoff eine Substitutionsreaktion statt, bei der das Brom durch eine *tert*-Butoxy-Gruppe ersetzt wird. Unter Einbeziehen der Integrale wird deutlich, dass der Strukturvorschlag, wie er abgebildet ist, nur einen Teil der Struktur im Polymer repräsentiert. Es befinden sich somit neben diesen Wiederholungseinheiten noch andere Strukturelemente in der Kette, die an dieser Stelle auch durch ¹³C-NMR-Spektroskopie nicht näher aufgeklärt werden konnten.

Nicht nur die NMR-Daten sprechen eindeutig dafür, dass es sich nicht um eine konjugierte Polymerkette handeln kann, die hier entstanden ist. Das Polymer besitzt nämlich nur eine hellbraune Farbe und zeigt augenscheinlich keinerlei Fluoreszenz. Gesichert ist damit lediglich, dass α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** bei entsprechend hoher Konzentration unter den Bedingungen einer GILCH-Reaktion zu polymerem, tatsächlich auch sehr hochmolekularem Material umgesetzt werden kann. Die Antwort darauf, was genau die Konstitution der entstandenen Polymerketten sein könnte, war hingegen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr zu geben.

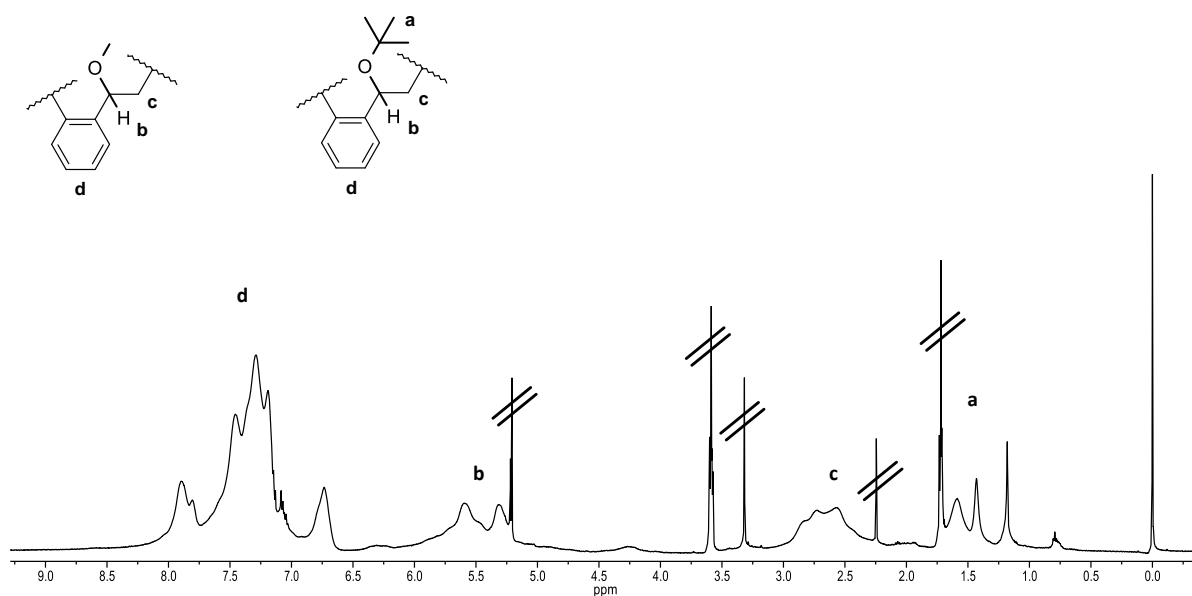


Abb. 5.3.4: ¹H-NMR-Spektrum des hochmolekularen Polymeren, das durch die GILCH-Reaktion von α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** gewonnen und isoliert werden konnte. CHINO et al. stellten ein Polymer her (links), welches ein sehr ähnliches ¹H-NMR-Spektrum zeigt, wie es hier vorliegt. Davon abgeleitet, könnte die Struktur des mittels GILCH-Reaktion gewonnenen Polymeren aussehen wie hier abgebildet (rechts). Markierte Signale stammen vom Lösungsmittel.

5.3.1. Photoinitierte GILCH-Polymerisation von α,α' -Dibrom-*o*-xylol

Im zurückliegenden Abschnitt wurde erläutert, dass α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** durch eine thermisch initiierte, klassische GILCH-Reaktion polymerisierbar ist. Es ist zu vermuten, dass während der Polymerisation aus dem Ausgangsmaterial eine chinoide Struktur als Intermediat im Reaktionsgemisch entsteht. Damit ist es grundsätzlich auch denkbar, die Polymerisation - ähnlich wie bei dem EHO-Monomeren - durch Photoinitiation auszulösen. Möglicherweise kann auf diese Weise beispielsweise die Ausbeute erhöht oder die konstitutionelle Einheitlichkeit der Produkte verbessert werden. Außerdem könnte durch photochemische Prozesse die Eliminierung von Bromwasserstoff gegenüber der Substitution von Brom durch *tert*-Butanolat begünstigt werden. Auf diese Weise könnte somit ein vollständig konjugiertes Polymer entstehen, wie es thermisch bisher nicht realisiert werden konnte. Um dies zu testen, wurde eine Lösung aus α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** bei tiefen Temperaturen zunächst mit Base versetzt. Nach üblicher Rührzeit wurde die Reaktionsmischung auf etablierte Weise mit der Mitteldruckquecksilberlampe bestrahlt. Im Anschluss wurde die Mischung mit TEMPO gequencht. Die analytischen Untersuchungen ergaben eindeutig, dass durch dieses Vorgehen keinerlei Polymer entstanden war. Die Photopolymerisation war reproduzierbar nicht erfolgreich. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die Bestrahlung mit UV-Licht unter den gewählten und für die *para*-PPVs erfolgreichen Bedingungen zu keiner Verbesserung oder Erweiterung der GILCH-Polymerisation von α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** führte. Die Frage, ob eine Photopolymerisation mit sichtbarem Licht möglich ist, muss an dieser Stelle jedoch noch offen bleiben und bedarf weiterer Untersuchungen. Die Tatsache, dass die Polymerisation durch die Zugabe von TEMPO unterdrückt werden kann, lässt jedoch die äußerst interessante mechanistische Schlussfolgerung zu, dass auch während des Polymerisationsvorganges von α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** Radikale entstehen, die vom TEMPO abgefangen werden können. Der GILCH-Polymerisation von α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** liegt somit sehr wahrscheinlich ebenfalls ein durch Autoinitiation ausgelöster radikalischer Kettenwachstumsprozess zu Grunde.

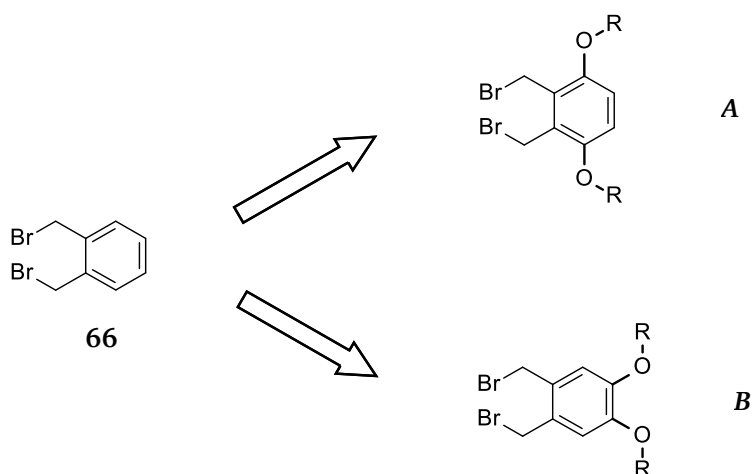
5.4. GILCH-Polymerisation von alkoxysubstituierten α,α' -Dibrom-*o*-xylolen

Es konnte bereits gezeigt werden, dass α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** mit der GILCH-Methode polymerisiert werden kann. Es resultieren daraus allerdings weitestgehend farblose Polymere, deren Hauptketten kein konjugiertes π -System ausbilden. Für die GILCH-Reaktion werden üblicherweise α,α' -Dihalo-*p*-xylolderivate als Monomere eingesetzt. Dadurch kann die Emissionsfarbe der resultierenden PPVs (in einem gewissen Bereich) eingestellt werden. Andererseits haben die lateral gebundenden Seitenketten einen löslichkeitsvermittelnden Effekt. Als dritter Aspekt kommt hinzu, dass die substituierten Monomere andere Reaktivitäten als die unsubstituierten α,α' -Dihalo-*p*-xylene zeigen. Es lag folglich nahe, dass die Reaktivität von α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** durch das Einführen von Seitenketten in gleicher

Weise modifiziert werden kann. Dies schien ein vielversprechender Ansatz zu sein, über die GILCH-Route aus α,α' -Dibrom-*o*-xylolderivaten doch noch Polymere zu gewinnen, die über das gewünschte, vollständig konjugierte π -System in ihren Hauptketten verfügen.

5.4.1. Auswahl der Monomere

Als lateral gebundene Seitenketten für die nachfolgenden Experimente wurden aus Analogiegründen zu den anfangs studierten Polymeren Alkoxygruppen ausgewählt. Die Sauerstoffatome erhöhen hierbei die Elektronendichte im Benzolring. Daher war es zu erwarten, dass diese einen großen Effekt auf die Reaktivität haben würden. Außerdem sind sie vergleichsweise leicht synthetisch zugänglich. Es ist weiterhin eine Vielzahl von PPVs bekannt, die über Alkoxygruppen verfügen. So können bei erfolgreicher GILCH-Polymerisation die gewonnenen Materialien sehr gut mit bereits bekannten verglichen werden.

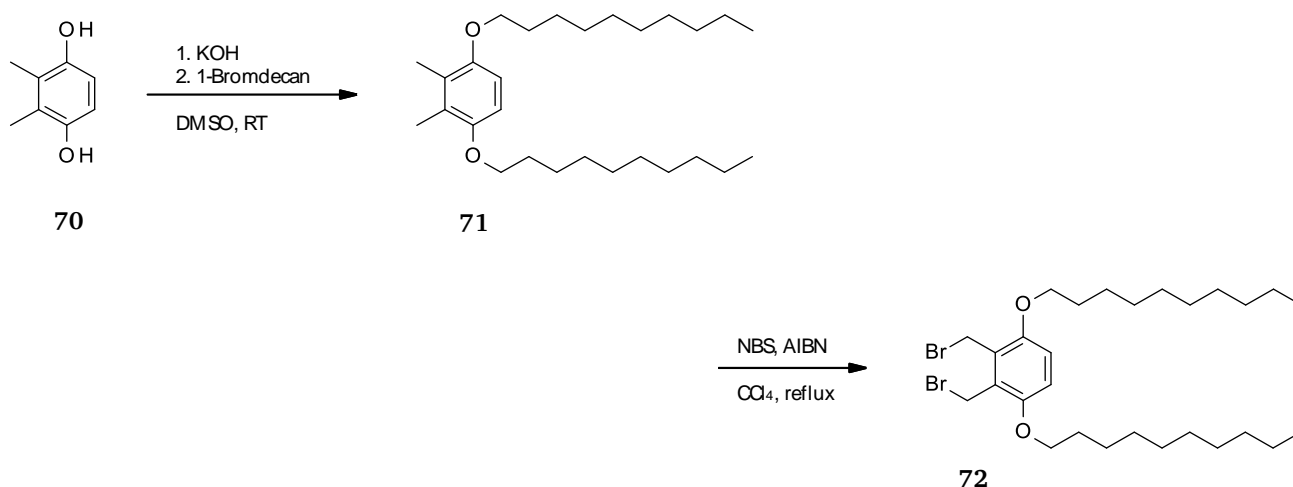


Schema 5.4.1.1: mögliche Substitutionsmuster, um das unsubstituierte α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** mit Alkoxyketten zu versehen und dabei die Symmetrie des Moleküls zu erhalten

Es gibt grundsätzlich mehrere Optionen, in welcher Stellung sich die Alkoxyketten am α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** befinden können. Es war aus synthetischer wie analytischer Hinsicht am einfachsten, sich zunächst auf die symmetrischen Varianten **A** und **B** zu beschränken (Schema 5.4.1.1). Bei **A** befinden sich die Alkoxygruppen in *ortho*-, bei **B** in *meta*-Stellung in Bezug auf die Brommethylgruppen. Vertreter beider Substitutionsmuster könnten so hinsichtlich ihrer Reaktivität getestet und verglichen werden. Für die Variante **A** wurden als Vertreter für unverzweigte Alkyloxyketten Decoxyketten ausgewählt (**72**). Im zweiten Monomer wurden - jetzt als Beispiel für verzweigte Seitenkette - die bereits bewährten Ethylhexoxy-Seitenketten (**74**) (wie beim EHO-Monomer 50) eingeführt.

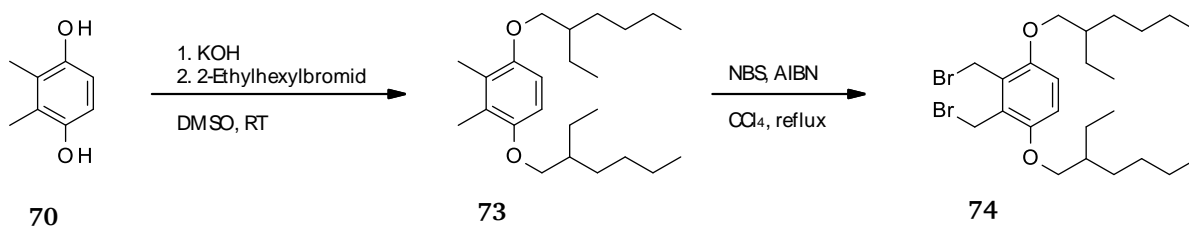
Für die Synthese von 1,2-Bis(bromomethyl)-3,6-didecoxybenzol **72** wurde in einem ersten Schritt mit einer Williamsonschen Ethersynthese 2,3-Dimethylhydrochinon **70** mit 1-Bromdecan zu 1,4-Didecoxy-

2,3-dimethylbenzol **71** umgesetzt. Anschließend wurden die benzylicischen Methylgruppen radikalisch zu 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-didecoxybenzol **72** bromiert (Schema 5.4.1.2).



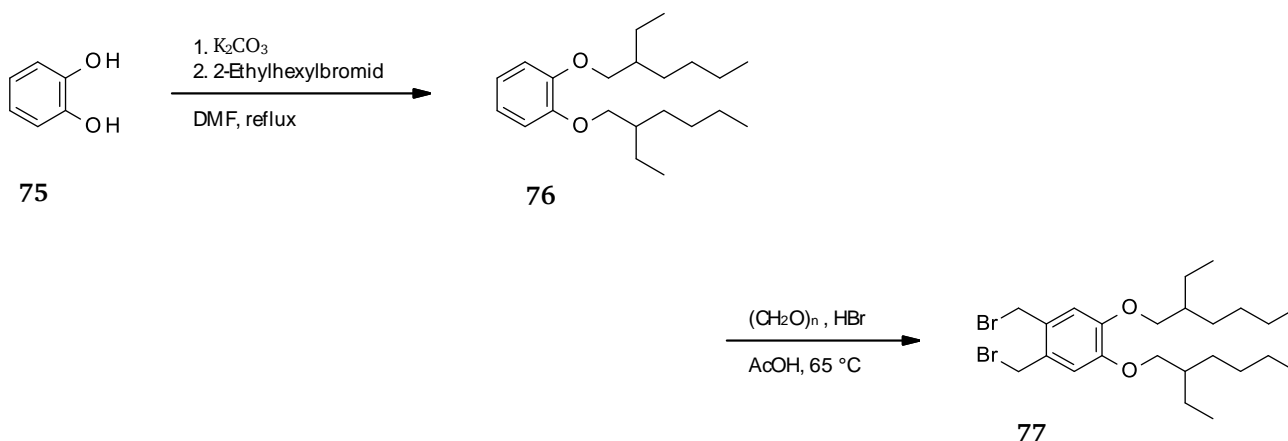
Schema 5.4.1.2: Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-didecoxybenzol **72**

In gleicher Weise erfolgte die Darstellung von 2,3-Bis(brommethyl)-1,4-bis(2-ethylhexoxy)benzol **74**. Ausgehend von 2,3-Dimethylhydrochinon **70** wurde wiederum mittels einer Williamsonschen Ethersynthese die Verbindung 1,4-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-2,3-dimethylbenzol **73** synthetisiert. Im Anschluss erfolgte eine zweifache radikalische Bromierung zu 2,3-Bis(brommethyl)-1,4-bis(2-ethylhexoxy)benzol **74** (Schema 5.4.1.3). Beide Monomere konnten in NMR-spektroskopischer Reinheit gewonnen werden.



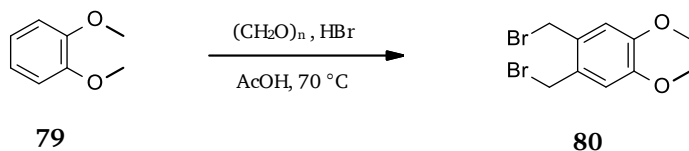
Schema 5.4.1.3: Synthese von 2,3-Bis(brommethyl)-1,4-bis(2-ethylhexoxy)benzol **74**

Als Vertreter von Substitutionsmuster **B** (Schema 5.4.1.1) wurde zum einen 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **77** gewählt (Schema 5.4.1.4). Die Verwendung der verzweigten Ethylhexylseitenkette würde bei gelungener Polymerisation im Zielpolymer eine gute Löslichkeit gewährleisten. Zur Darstellung dieses Monomeren wurde in einer Williamsonschen Ethersynthese Catechol **75** mit 2-Ethylhexylbromid zu 1,2-Bis(2-ethylhexyl)oxy)benzol **76** verethert. In einer BLANC-Reaktion wurde im Anschluss 1,2-Bis(2-ethylhexyl)oxy)benzol **76** zum Zielmolekül 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **77** umgesetzt (Schema 5.4.1.4).



Schema 5.4.1.4: Synthese von 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **77**

In einem herkömmlichen, via GILCH-Reaktion gewonnenen PPV sind die Phenylringe über Vinylgruppen miteinander verbunden. Die Vinylgruppen befinden sich in 1,4-Position am Aromaten. Zum größten Teil handelt es sich um *trans*-Verknüpfungen. Daraus resultiert eine weitestgehend planare Stäbchenstruktur im PPV. Entlang dieses Stäbchens bildet sich das konjugierte π -System aus. Wenn durch die GILCH-Polymerisation aus den alkoxysubstituierten Monomeren des Substitutionsmusters **A** und **B** konjugierte Polymere gewonnen werden könnten, würden diese eine vollkommen andere Verknüpfungsgeometrie aufweisen. Die Vinylgruppen würden sich dann in 1,2-Position am Phenylring befinden. In diesem Fall ist es zu erwarten, dass sich keine planare Stäbchenstruktur ausbildet, sondern sich das Polymerbackbone verdreht und dicht verknäuelte, unter Umständen sogar vielleicht partiell eine helikale Kettenkonformation ausbildet. Dies hätte die Folge, dass sich die Löslichkeit dieser Polymeren im Vergleich zu der *para*-Variante als erheblich erhöht erweisen müsste. Damit wäre es möglich, dass auch kurze, unverzweigte Alkoxyketten genügen könnten, um eine ausreichende Löslichkeit der polymeren Produkte zu gewähren. Mit diesen Gedanken im Hintergrund, wurde ein zusätzliches Monomer, das 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-dimethoxybenzol **80** synthetisiert (Schema 5.4.1.5). Es wurde dabei davon ausgegangen, dass die Reaktivität dieses Monomers mit der von 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **77** vergleichbar ist. Falls sich die Monomere **77** und **80** nach GILCH zu PPVs polymerisieren ließen, dann könnten die Löslichkeiten direkt miteinander verglichen werden. Aus diesen Informationen könnten dann Rückschlüsse auf die Struktur und Konformation der Polymere gezogen werden. Für diesen Vergleich wurde in einer einstufigen Synthese 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-dimethoxybenzol **80** aus Veratrol **79** mittels einer BLANC-Reaktion dargestellt (Schema 5.4.1.5).



Schema 5.4.1.5: Synthese von 1,2-Bis(bromomethyl)-4,5-dimethoxybenzol **80**

5.4.2. GILCH-Polymerisation der alkoxysubstituierten α,α' -Dibrom-*o*-xylene

In einem ersten Versuch, die alkoxysubstituierten Monomere mittels einer GILCH-Reaktion zu polymerisieren, wurde das 1,2-Bis(bromomethyl)-3,6-didecoxybenzol **72** eingesetzt. Als Monomerkonzentration wurde 0.01 mmol/mL gewählt. Das ist eine Konzentration, die sich bei einer thermisch durchgeführten GILCH-Polymerisation empirisch als sinnvoll erwiesen hatte. Die Base wurde bei 0 °C zugegeben. Es konnte durch Fällern in MeOH kein Polymer abgetrennt werden. Nachdem die Salze vom Rohprodukt entfernt worden waren, wurde dieses ohne weitere Aufarbeitung untersucht. Die Analyse mittels GPC ergab, dass die Mischung Oligomere enthielt. Für das zahlenmittlere Molekulargewicht konnte ein Wert von 6 400 g/mol ermittelt werden. Die Molmassenverteilung zeigt, dass im Rohprodukt wenige niedermolekulare Nebenprodukte enthalten zu sein schienen (kleine Erhebung im Bereich von 1 000 g/mol bis 2 000 g/mol) (Abb. 5.4.2.1).

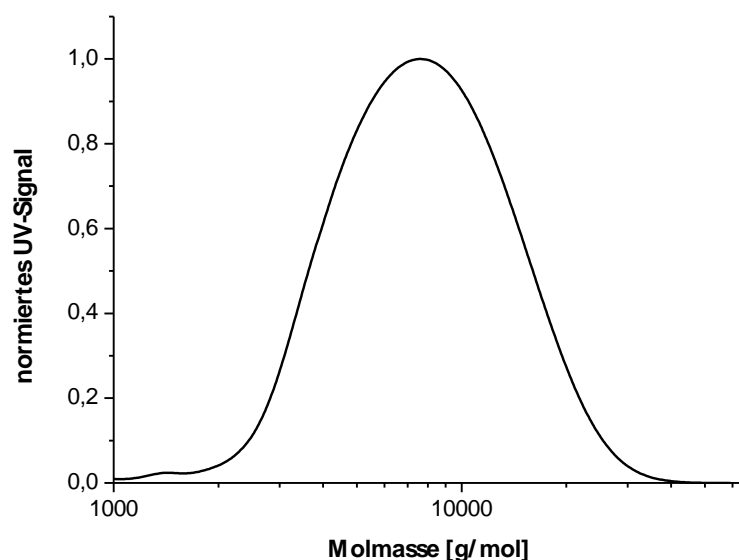


Abb. 5.4.2.1: Molmassenverteilung des Polymeren, das durch die GILCH-Reaktion von 1,2-Bis(bromomethyl)-3,6-didecoxybenzol **72** erhalten wurde

Das isolierte Material besaß eine bräunlich-weiße Farbe und zeigte augenscheinlich keine Fluoreszenz. Im ^1H -NMR-Spektrum sind stark verbreiterte Absorptionen erkennbar. Diese Tatsache untermauerte

die Ergebnisse der GPC-Studien, nämlich dass die Produktmischung oligomeres Material enthielt (Abb. 5.4.2.2). Im Spektrum sind desweiteren nur geringe Hinweise auf Verunreinigungen und Nebenprodukte sichtbar. Das lässt den Rückschluss zu, dass nur wenige Nebenreaktionen - wie beispielsweise Cyclophanbildung - erfolgt sein können. Das Signal im Bereich von 6.40-6.62 ppm des ^1H -NMR-Spektrums kann den Protonen der aromatischen Ringe zugeordnet werden. Ein Signal für eine vinylische Einheit ist in diesem Bereich nicht zu erkennen. Dies bereits lässt vermuten, dass keine PPV-Struktur entstanden war. Die stark verbreiterten Signale bei chemischen Verschiebungen von 3.32 bis 3.89 ppm sind den Wasserstoffatomen in unmittelbarer Nachbarschaft zum Sauerstoff des Ethers zuzuordnen. Bei den Signalen zwischen 2.58 und 2.95 ppm handelt es sich vermutlich um Signale, die durch Alkylprotonen in benzyllischer Stellung hervorgerufen werden. Die genaue Struktur der vorliegenden Substanz war somit nicht exakt bestimmbar. Es kann jedoch mit Sicherheit gesagt werden, dass kein vollständig konjugiertes π -System vorhanden ist, demnach auch kein PPV entstanden sein kann. Diese Tatsache spiegelt sich in der beobachteten bräunlich weißen Farbe des oligomeren Materials wieder.

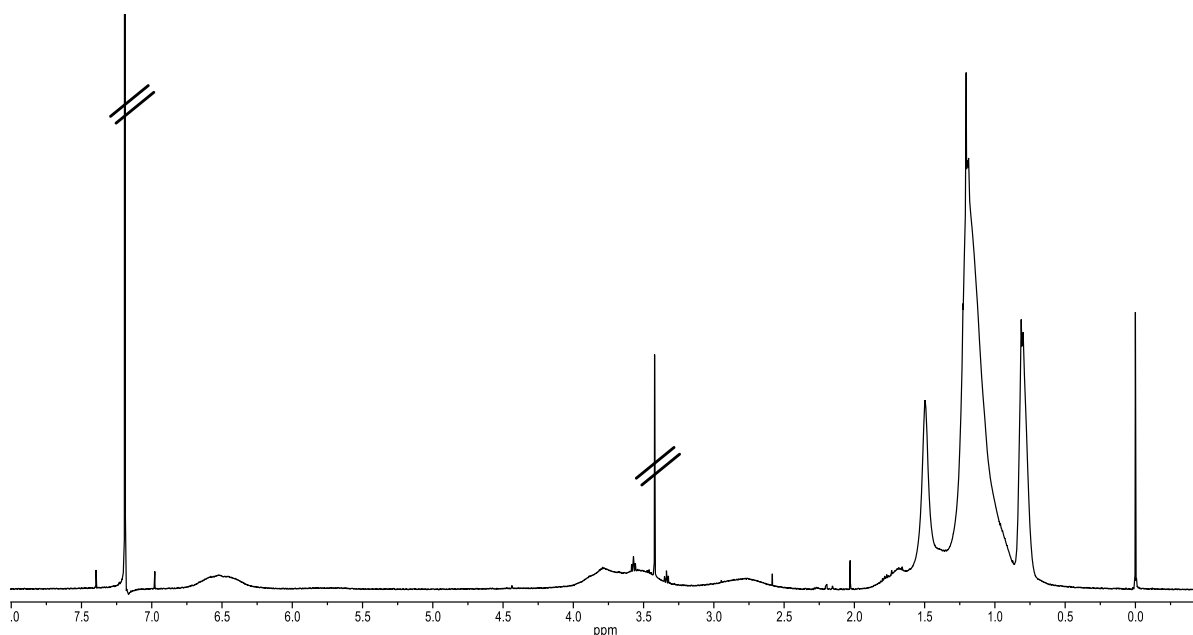


Abb. 5.4.2.2: ^1H -NMR-Spektrum des isolierten Oligomeren, das durch die GILCH-Reaktion von 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-didecoxybenzol **72** erhalten werden konnte. Markierte Signale stammen vom Lösungsmittel.

Analog zur GILCH-Polymerisation von 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-didecoxybenzol **72** wurde im Anschluss 2,3-Bis(brommethyl)-1,4-bis(2-ethylhexoxy)benzol **74** thermisch polymerisiert. Die Monomerkonzentration wurde in diesem Fall jedoch von vorne herein auf 0.02 mmol/mL eingestellt, was einer Verdoppelung zur Konzentration der Polymerisation von 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-

didecoxybenzol **72** entspricht. Durch diese Erhöhung der Monomerkonzentration sollte überprüft werden, ob auch hier längere Ketten entstehen, wie es bei der GILCH-Polymerisation von unsubstituiertem α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** der Fall war.

Es konnte nach Abschluss der Umsetzung durch Fällen in Methanol diesmal ein bräunlich-weißer Feststoff isoliert werden, der wie im Beispiel von 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-didecoxybenzol **72** augenscheinlich keine Fluoreszenz zeigte. Die Analyse durch GPC ergab, dass es sich wiederum um ein oligomeres Material handelte, wobei das zahlenmittlere Molekulargewicht nach Aussage der GPC bei Kalibrierung gegen Polystyrol $M_n = 5\,500$ g/mol betrug (Abb. 5.4.2.3). Die Vermutung, dass sich durch eine Erhöhung der Monomerkonzentration längerkettiges Polymer bildet, konnte somit in diesem Fall nicht bestätigt werden.

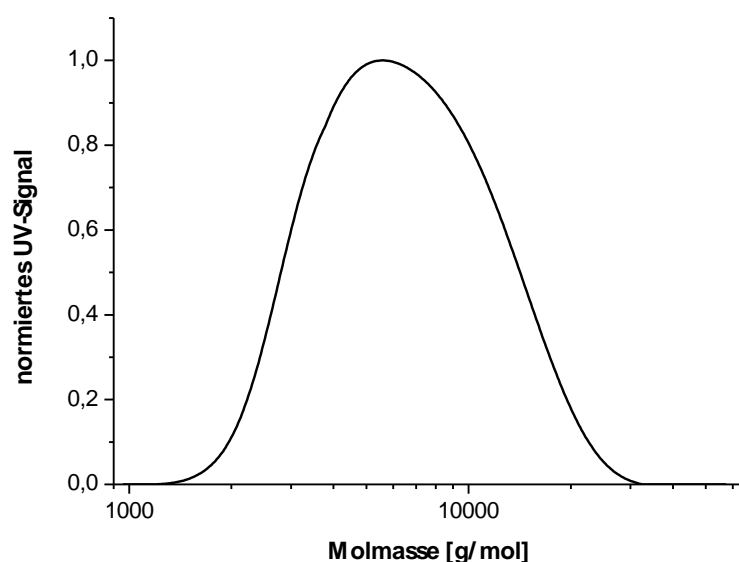


Abb. 5.4.2.3: Molmassenverteilung des Oligomeren, das durch die GILCH-Reaktion von Bis(brommethyl)-1,4-bis(2-ethylhexoxy)benzol **74** erhalten wurde

Bei der Untersuchung des Oligomeren durch ^1H -NMR-Spektroskopie fiel auf, dass das Spektrum dem des Oligomeren, welches aus 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-didecoxybenzol **72** gewonnen werden konnte, sehr ähnlich ist (Abb. 5.4.2.4). Die Signale sind sehr stark verbreitert, wodurch bestätigt ist, dass es sich um eine oligomere Substanz handelt. Im Bereich von 6.70 ppm befindet sich nur ein Signal, das auf die Aromaten zurückzuführen ist. Es konnte erneut kein Hinweis auf vinylische Einheiten gefunden werden. Im Hochfeldbereich zwischen 2.20 und 3.70 ppm sind sowohl die Signale der zum Sauerstoff benachbarten Protonen als auch diejenigen zu finden, die durch Alkylprotonen in benzyli-scher Stellung hervorgerufen werden. Die Oligomere, die aus **72** und **74** erhalten werden konnten, weisen somit erwartungsgemäß sehr ähnliche Strukturen auf.

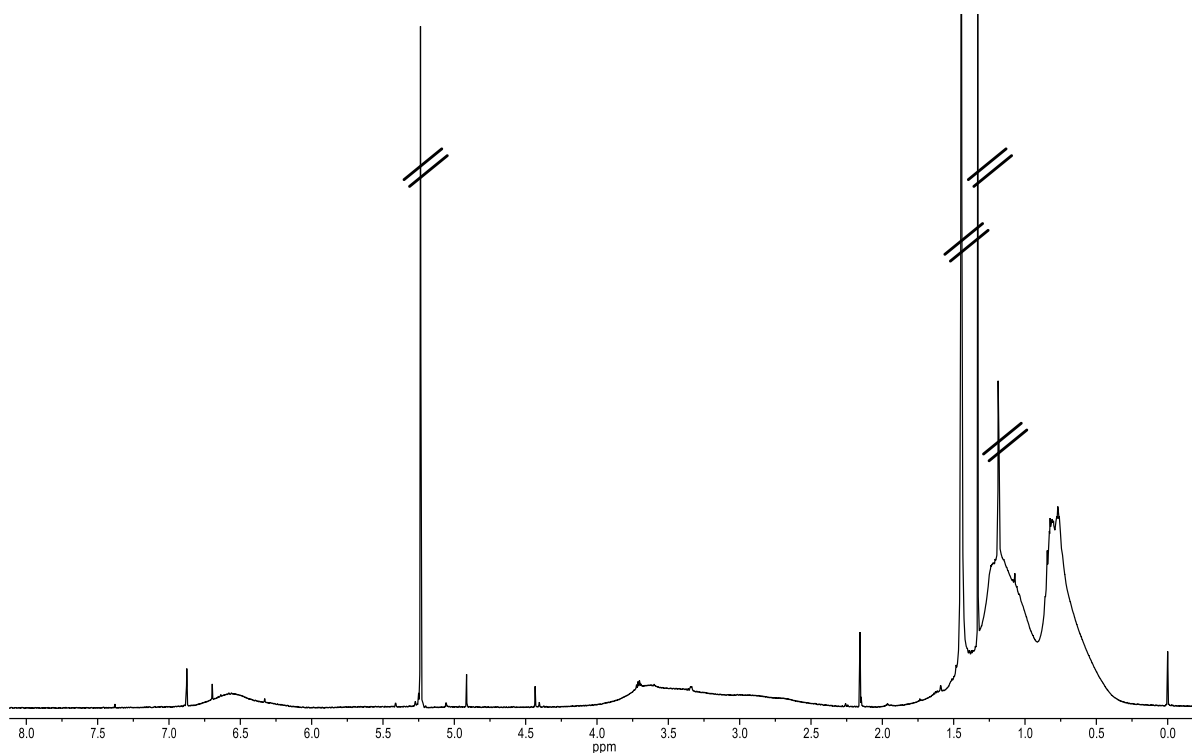


Abb. 5.4.2.4: ^1H -NMR-Spektrum des isolierten Polymeren, das durch die GILCH-Reaktion von Bis(brommethyl)-1,4-bis(2-ethylhexoxy)benzol **74** erhalten werden konnte. Markierte Signale stammen vom Lösungsmittel.

Als nächstes galt es, die GILCH-Polymerisation mit der Ausgangssubstanz 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **77** zu testen. Hierzu wurde wiederum eine Monomerkonzentration von 0.02 mmol/mL ausgewählt. Bereits direkt nach der Basenzugabe konnte ein Farbumschlag im Reaktionsgefäß von farblos nach bräunlich-grün beobachtet werden. Durch Fällern in MeOH konnte schließlich ein gelbgrünes Polymer isoliert werden. Die Untersuchung durch GPC ergab, dass es sich nicht um ein oligomeres Material handelte, wie bei der Polymerisation von 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-didecoxybenzol **72** und 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-didecoxybenzol **74**, sondern tatsächlich um ein hochmolekulares Polymer mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von $M_n = 55\,400$ g/mol. Bereits die Farbe des Polymeren ließ die Schlussfolgerung zu, dass es sich um eine konjugierte Hauptkettenstruktur handelt bzw. sich mindestens konjugierte Teilstücke im Polymerrückgrat befinden. Die Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie ergab schließlich den endgültigen Beweis, dass es sich bei dem Polymeren in der Tat um ein PPV handeln muss, das im weiteren Verlauf mit PoPV (**78**) bezeichnet wird. Im ^1H -NMR-Spektrum sind dem Signal bei 6.97 ppm die Protonen des aromatischen Ringes (**a**) zuzuordnen (Abb. 5.4.2.5). Das zweite Signal des aromatischen Bereiches bei 7.19 ppm, welches im Monomerspektrum noch nicht zu sehen war, wird durch die Protonen der durch Polymerisation und polymeranaloger Dehydrobromierung generierten vinyllischen Gruppen (**b**) hervorgerufen. Die Intensitäten der beiden Signale sind gleich groß, was eindeutig darauf hinweist, dass die Anzahl von Vinyl- und Phenylgruppen im Polymer übereinstimmt. Daraus kann geschlossen

werden, dass es sich um eine weitestgehend durchkonjugierte Polymerkette handeln muss, demnach eine PPV-Struktur vorliegt. Das charakteristische Signal bei 3.77 ppm wird durch die Protonen (**c**) verursacht, die direkt dem Sauerstoff der Ethergruppe benachbart sind. Dem gesamten Bereich von 0.67-1.62 ppm sind die restlichen Alkylprotonen zuzuordnen (**d**). Da das Polymere im Vergleich zu *para*-PPV sehr gut löslich ist, konnte auch ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden. Hierdurch konnte noch einmal bestätigt werden, dass das Polymerrückgrat aus einem konjugierten π -System besteht. Im aromatischen Bereich befindet sich im Vergleich zum ^{13}C -NMR-Spektrum des Monomeren ein aromatisches Signal mehr, was unmissverständlich deutlich macht, dass sich die vinylichen Einheiten gebildet haben (Abb. 5.4.2.6).

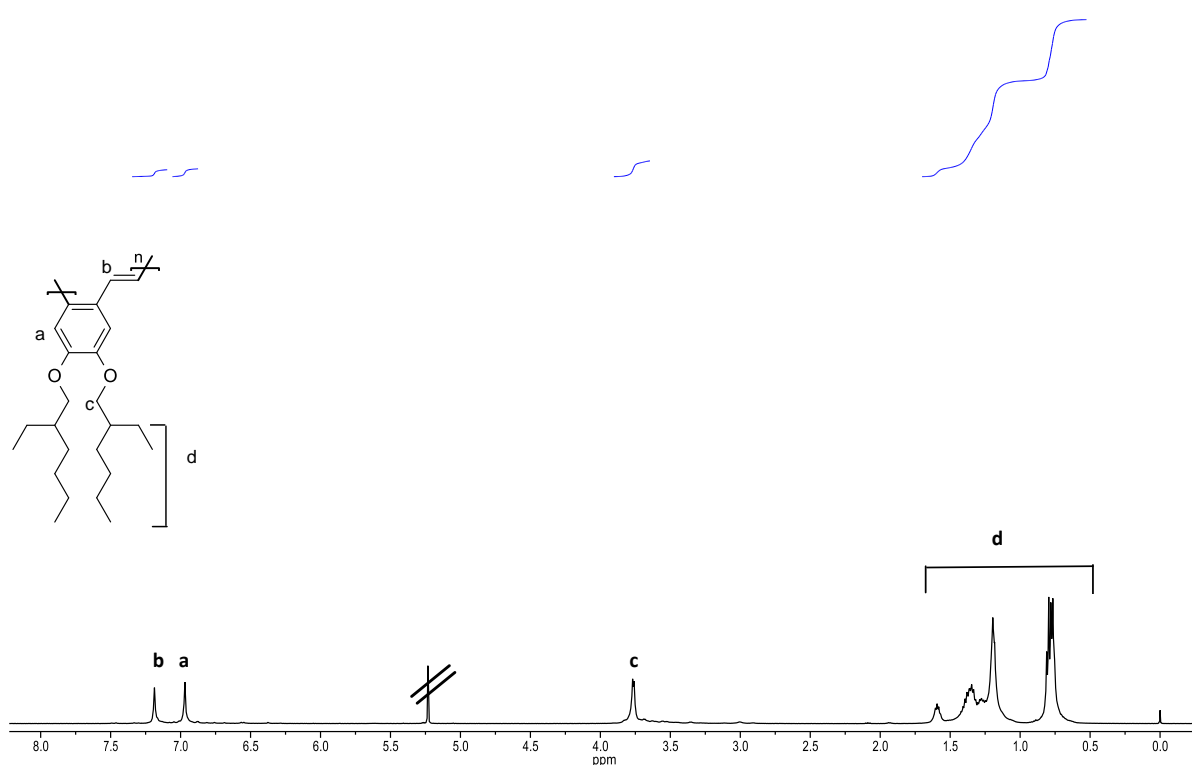


Abb. 5.4.2.5: ^1H -NMR-Spektrum des PoPV **78**. Im Tieffeld sind die für PPVs charakteristischen vinylichen und aromatischen Signale des Polymerbackbones deutlich erkennbar. Markierte Signale stammen vom Lösungsmittel.

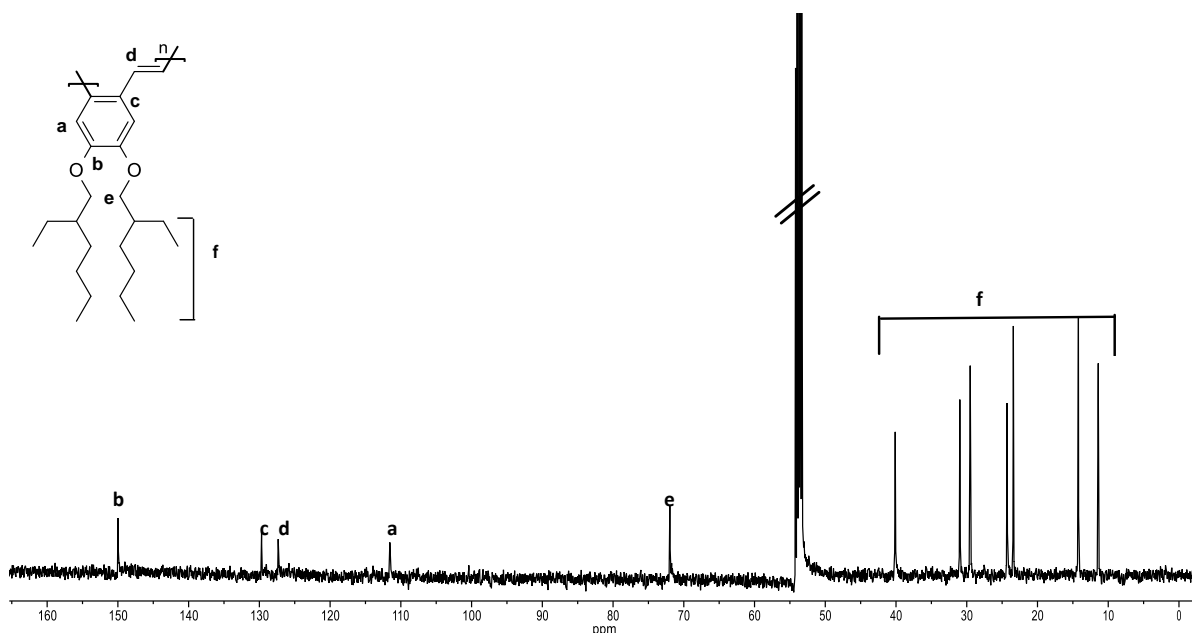


Abb. 5.4.2.6: ¹³C-NMR-Spektrum des PoPV **78**. Markierte Signale stammen vom Lösungsmittel.

Das Polymer war im Vergleich zum EHO-PPV, welches die gleichen löslichkeitsvermittelnden Gruppen trägt, hervorragend löslich. Die Farbe der Substanz war gelbgrün. Somit ist die Absorptionswellenlänge im Vergleich zum EHO-PPV - die Bildung der analogen PPV-Kettenkonstitution vorausgesetzt - hypsochrom verschoben. Unter der gleichen Voraussetzung untermauern sowohl die gute Löslichkeit als auch die Farbverschiebung die aufgestellte Hypothese, dass die Struktur des Polymeren nicht ausschließlich planar stäbchenförmig, sondern möglicherweise verdreht und verknäuelte sein könnte. Eine statistisch verknäuelte und tordierte Kettenstruktur hätte zur Folge, dass das hydrodynamische Volumen sich von dem von Polystyrol wesentlich unterscheiden könnte. Diese Vermutung konnte durch GPC-MALLS unterstützt werden, bei der es sich im Vergleich zur Polystyrolkalibration um eine Absolutmethode handelt. Diese ergab ein zahlenmittleres Molekulargewicht von $M_n = 127\,400 \text{ g/mol}$, was im Vergleich zur Polystyrolkalibration einem Faktor von etwa zwei entspricht (Abb. 5.4.2.7).

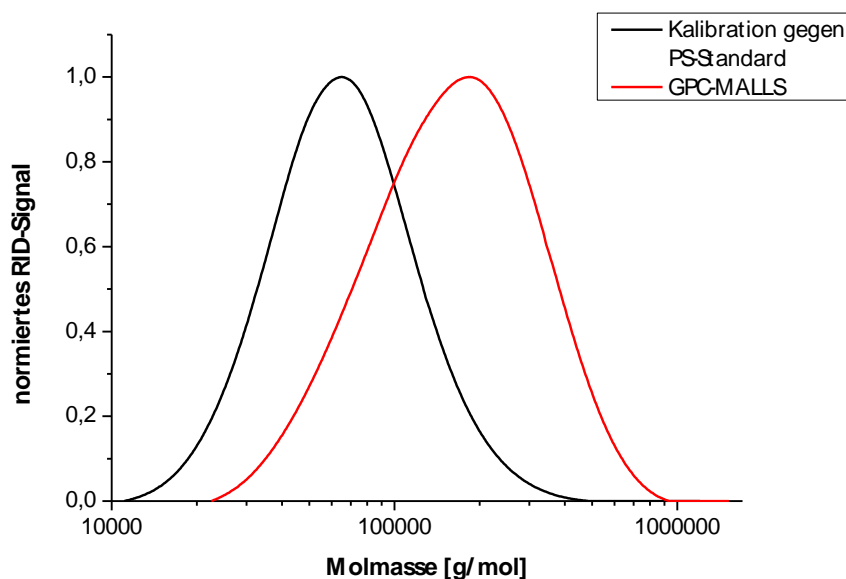


Abb. 5.4.2.7: Molmassenverteilung des aus Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **77** gewonnenen PoPV: Kalibration gegen PS-Standard und GPC-MALLS

Mit 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **77** konnte also erstmals ein Monomer mit zueinander *ortho*-ständigen Brommethylgruppen mittels einer GILCH-Polymerisation in ein konjugiertes Polymer, das PoPV, überführt werden. Ein Ausschnitt aus der molekularen Struktur des PoPVs **78** ist in Abb. 5.4.2.8 zu sehen. Es wurde bereits angedeutet, dass das Polymerbackbone sehr wahrscheinlich aufgrund sterischer Wechselwirkungen nicht planar und aufgrund der *ortho*-Verknüpfung auch nicht stäbchenartig steif ist. Vielmehr ist anzunehmen, dass sich zumindest einige Phenylringe wegen sterischer Gründe aus der Ebene heraus tordieren. Das hätte zur Folge, dass sich das Polymerrückgrat in die dritte Dimension im Raum windet.

Es wurde in einem Experiment herausgefunden, dass die Polymerisation von **77** durch Zugabe von einem Äquivalent TEMPO vollständig unterdrückt werden konnte. Dadurch konnte gezeigt werden, dass höchst wahrscheinlich ein radikalisches Kettenwachstum vorherrscht das wiederum von dimeren Diradikalen aus gestartet wird. Damit einhergehend liegt es wiederum auch nahe anzunehmen, dass durch Basenzugabe eine - diesmal *ortho*-konfigurierte - chinoide Zwischenstufe aus **77** generiert wird. Um diese Aussagen zu untermauern, sind zukünftig jedoch weitere Studien nötig.

Schließlich wurde das Monomer 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-dimethoxybenzol **80** in einer GILCH-Polymerisation umgesetzt. Auch hier war bereits sofort nach der Basenzugabe eine Verfärbung der Reaktionsmischung nach gelbgrün zu beobachten. Nach entsprechender Aufarbeitung konnte das entstandene Polymere als grünlich-gelber Feststoff isoliert werden. Die gelbgrüne Farbe des polymeren Materials legte nahe, dass auch hier ein PoPV entstanden war.

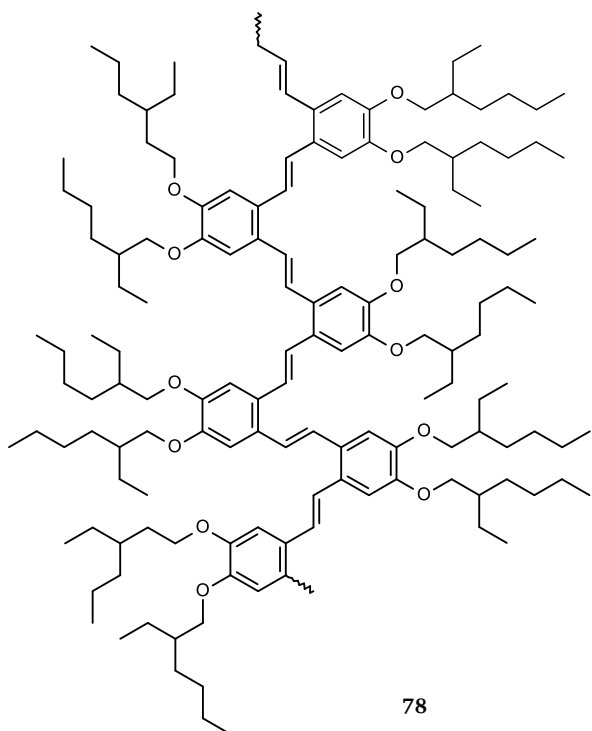


Abb. 5.4.2.8: Ausschnitt aus der vermuteten Struktur des synthetisierten PoPVs 78. Vermutlich handelt es sich nicht um eine ausschließlich planare Struktur wie abgebildet. Wahrscheinlicher ist, dass sich Phenylringe aus sterischen Gründen aus der Ebene heraustordieren, sodass das Polymerrückgrat eine 3D-Struktur ausbildet.

Bereits zu Beginn war die Hypothese aufgestellt worden, dass das EHO-*o*PPV **78** besser löslich sein könnte als das konstitutionsisomere EHO-PPV. Aus diesem Gedanken wurde abgeleitet, dass das PoPV aus **80** trotz seiner kurzen Methoxy-Seitenkette löslich sein müsste. Wider Erwarten konnte das Polymer, welches aus **80** hergestellt worden war, allerdings in keinem gängigen Lösungsmittel in Lösung gebracht oder wenigstens angequollen werden. Aus dieser Tatsache folgt, dass bei Annahme der Bildung der erwarteten Polymerstruktur zu schließen ist, dass die Methoxygruppe von **80** doch nicht genügt, um das Material ausreichend löslich zu machen. Daraus kann wiederum geschlossen werden, dass die vermutete tordierte und stark geknäuelte Kettengestalt von PoPV alleine für sich genommen nicht ausreicht, um eine gute Löslichkeit zu gewährleisten. Hinzu könnte kommen, dass die Kette partiell helikale Konformation einnimmt, was wiederum zu stäbchenartigen Abschnitten führen würde, die wieder die Löslichkeit stark herabsetzen würden.

Die Monomere 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **77** und 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-dimethoxybenzol **80** konnten somit erstmals erfolgreich mittels einer GILCH-Reaktion polymerisiert werden. Weiter kann geschlossen werden, dass speziell Monomere mit einem Substitutionsmuster des Typs **B** mit einer GILCH-Reaktion zu konjugierten PoPVs umgesetzt werden können. Es entstehen daraus hochinteressante Materialien, deren Emissionsfarbe von rot nach gelbgrün verschoben ist.

5.4.3. Einfluss der Monomerkonzentration auf die mittleren Molmassen

Bei der thermischen GILCH-Polymerisation von unsubstituiertem α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** war eine Abhängigkeit der Molekulargewichte der resultierenden Polymere (bislang unbekannter Konstitution) von der verwendeten Monomerkonzentration deutlich zu beobachten. Je höher die zu Beginn eingesetzte Monomerkonzentration war, desto höher waren die mittleren Molmassen der Produkte, die erzielt werden konnten. Diese Tendenz konnte weder bei der Polymerisation von 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-didecoxybenzol **72** noch 2,3-Bis(brommethyl)-1,4-bis(2-ethylhexoxy)benzol **74** festgestellt werden. Die thermische GILCH-Polymerisation von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **77** wurde zunächst mit einer Monomerkonzentration von 0.02 mmol/mL durchgeführt, was doppelt so hoch ist, wie für eine klassisch thermisch initiierte GILCH-Reaktion. Die thermische Polymerisation unter Verwendung von nur 0.01 mmol/mL Monomerkonzentration ergab keine niedrigeren Molmassen. Umgekehrt lieferte auch die vierfache Konzentration von 0.04 mmol/mL keine höheren mittleren Molekulargewichte als bei 0.02 oder 0.01 mmol/mL. Aus diesen Ergebnissen der systematischen Variation der Monomerkonzentration kann geschlossen werden, dass bei der thermischen GILCH-Polymerisation von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **77** die Monomerkonzentration im untersuchten Bereich keinen Einfluss auf die mittleren Molmassen der Produkte hat. Daraus folgt, dass der Mechanismus von Initiierung und Wachstum demjenigen, der bei der GILCH-Reaktion von 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **50** vorherrscht, ähnlich ist. Da PoPV **78** eine sehr viel höhere Löslichkeit zeigt als EHO-PPV, tritt jedoch hier keine Vergelung während der Polymerisation auf.

5.4.4. Photoinitierte GILCH-Polymerisation der alkoxy-substituierten α,α' -Dibrom-*o*-xylole

Es war als eine weitere Aufgabenstellung formuliert worden zu testen, ob die alkoxy-substituierten α,α' -Dibrom-*o*-xylole mit der Methode der photoinitierten GILCH-Reaktion polymerisiert werden können. Eine konkrete Fragestellung war dabei, ob so beispielsweise längere oder konstitutionell perfektere Ketten generiert werden könnten. Zudem war die Frage zu beantworten, ob auf diesem Weg die Ausbeuten gesteigert werden könnten. Als Beispiel sei die thermische GILCH-Polymerisation von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **77** genannt. Hier konnten Ausbeuten von durchschnittlich 35 %, höchstens jedoch 47 % erzielt werden. Das ist im Vergleich zu thermisch initiierten GILCH-Polymerisationen von 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **50**, wo Ausbeuten von bis über 90 % erreicht werden können, sehr gering. Bei der GILCH-Reaktion von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **77** ergab die Analyse der Nebenprodukte, dass sich neben einer Anzahl von Cyclophanen auch sehr viele Dimere, Trimere und Tetramere bilden. Es wurde die Mutmaßung aufgestellt, dass durch Lichteinstrahlung während der Polymerisation die Bildung der Nebenprodukte unterdrückt werden könnte. Weiterhin galt es zu überprüfen, ob diejenigen *ortho*-

ständigen alkoxy-substituierten Monomere, aus welchen bisher keine konjugierten Polymere erhalten werden konnten, mit Hilfe der Photo-GILCH-Variante konjugierte PoPVs ergeben würden.

In einem ersten Experiment wurde daher versucht, das 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-didecoxybenzol **72** mittels der Photo-GILCH-Reaktion zu polymerisieren. Wie gewohnt wurde der Monomerlösung (0.01 mmol/mL) bei tiefen Temperaturen die Base zugegeben, um das Monomer zu aktivieren. Anschließend wurde die Mischung mit der Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt. Zuletzt wurde die Reaktionsmischung mit TEMPO gequencht. Durch diese Reaktionsführung konnte keinerlei oligomeres oder gar polymeres Material gewonnen werden. Es waren lediglich niedermolekulare Produkte entstanden, die nicht näher spezifiziert wurden. Eine Polymerisation jedoch wurde offenkundig gänzlich unterbunden. Das Monomere 2,3-Bis(brommethyl)-1,4-bis(2-ethylhexoxy)benzol **74** besitzt genau das gleiche Substitutionsmuster wie 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-didecoxybenzol **72**. Es war daher von vorne herein zu erwarten, dass die Photopolymerisation von 2,3-Bis(brommethyl)-1,4-bis(2-ethylhexoxy)benzol **74** ebenfalls nicht funktionieren würde. In einer entsprechenden Synthese wurde diese Vermutung bestätigt.

Die erfolgreiche Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **77** zum konjugierten PoPV **78** mittels der GILCH-Polymerisation ließ am meisten die Hoffnung zu, dass auch eine Photoinitiation erfolgreich sein würde. Dies konnte jedoch in mehreren Versuchen reproduzierbar nicht bestätigt werden. Die mit Base präparierten Monomerlösungen wurden bei tiefen Temperaturen wie üblich mit UV-Licht bestrahlt. Im Anschluss wurden die Reaktionsmischungen jeweils mit TEMPO gequencht. Es konnte auch hier in keinem Fall polymeres oder oligomeres Material gewonnen werden. Vielmehr wurde die Polymerisation wie bei 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-didecoxybenzol **72** und 2,3-Bis(brommethyl)-1,4-bis(2-ethylhexoxy)benzol **74** ebenfalls völlig unterbunden. Es resultierte ein Gemisch aus niedermolekularen Substanzen, die nicht näher charakterisiert werden konnten.

Die Ergebnisse zeigen, dass die photoinduzierte GILCH-Reaktion der alkoxy-substituierten α,α' -Dibrom-*o*-xylol nicht zu konjugierten PoPVs führt. Das gilt sowohl für die Monomere des Substitutionsmusters **A** als auch des Typs **B**. Es wurde hier UV-Licht zur Bestrahlung verwendet, da dieses bei der Photopolymerisation von 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **50** zielführend war. Es bleibt jedoch hier die Frage offen, ob durch sichtbares Licht eine Photoinduktion möglich ist. Desweiteren gilt es zukünftig zu testen, bei welchen Temperaturen das Monomer tatsächlich aktiviert wird und von welcher Art die basenaktivierte Zwischenstufe ist. Es ist bisher jedoch die interessante Tatsache festzuhalten, dass die Polymerisation durch Zugabe von TEMPO vollständig unterdrückt wurde. Das zeigt, dass sich bei allen drei Monomeren im Reaktionsgemisch Radikale gebildet haben müssen, die dann abgefangen wurden. Analog zu α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** lässt dies ein radikalisches Kettenwachstum vermuten (Kapitel 5.3.1).

5.5. Spektroskopische Untersuchung der „ortho“-PPVs

In den vorausgehenden Kapiteln wurde dargelegt, dass mittels der GILCH-Route sowohl aus α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** als auch aus 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **77** hochmolekulare Polymere hergestellt werden können. Beide Substanzen wurden mit der GPC bezüglich ihrer Kettenlänge und mit der NMR-Spektroskopie in Bezug auf ihre strukturelle Beschaffenheit charakterisiert. Die Polymere waren bekanntlich auch im Hinblick auf eine Anwendung in OLEDs synthetisiert worden. Daher galt es, ihr Absorptions- und Fluoreszenzverhalten genauer zu untersuchen.

Wird an ein OLED-Device eine Spannung angelegt, so werden an der Anode sogenannte Löcher und an der Kathode entsprechend Elektronen injiziert. Die Ladungsträger wandern durch die halbleitende Schicht, die z.B. aus einem PPV bestehen kann, und rekombinieren im Idealfall zu einem Elektronen-Loch-Paar, einem Exciton. Dieser angeregte Zustand zerfällt schließlich unter Aussendung eines Lichtquants. Dieser im Device stattfindende Prozess wird durch das Anlegen eines elektrischen Feldes hervorgerufen und wird daher allgemein als Elektrolumineszenz bezeichnet. Diesem Mechanismus ist das Phänomen der Photolumineszenz sehr ähnlich. Der angeregte Zustand wird hierbei jedoch nicht durch elektrische Spannung und Strom, sondern durch elektromagnetische Strahlung aus dem sichtbaren Bereich des Spektrums, d.h. Licht, erzeugt. Kenntnisse über die Photolumineszenz eines Stoffes können erste Anhaltspunkte über dessen Elektrolumineszenzverhalten in einem Device geben. Die Lumineszenz wird im Speziellen als Fluoreszenz bezeichnet, wenn die Relaxation in den Grundzustand aus einem Singulett-Zustand erfolgt. Die Voraussetzung dafür, dass Fluoreszenz auftreten kann, ist, dass eine Substanz Licht absorbiert. Dadurch wird ein Elektron in einen elektronisch angeregten Zustand angehoben und kann aus diesem die gewonnene Energie durch einen Strahlungsübergang wieder abgeben. Beim Auftreten von Fluoreszenz erfährt das Elektron durch die Schwingungsrelaxation einen Energieverlust, wodurch die Wellenlänge des Fluoreszenzlichtes größer ist als die Absorptionswellenlänge. Von den so genannten „ortho“-Polymeren wurden folglich UV-Vis- und Fluoreszenzspektren angefertigt, um zu testen, ob diese grundsätzlich als Emittiermaterial in einem Device interessant sein könnten.

5.5.1. UV-Vis- und Fluoreszenzspektren

Bei dem Polymeren, welches durch GILCH-Polymerisation von α,α' -Dibrom-*o*-xylol **65** gewonnen werden konnte, konnte bereits mit dem bloßen Auge keine Fluoreszenz beobachtet werden. Das ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass das Material laut NMR-Spektroskopie nicht über ein konjugiertes π -System verfügt. Es war demnach von Vorneherein keine Fluoreszenzantwort zu erwarten. Um dies zu verifizieren, wurde zunächst ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen. Dazu wurde die Substanz in THF gelöst und auf eine geeignete Konzentration von 0.1 mg/mL eingestellt

(Abb. 5.5.1.1). Im Spektrum ist ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda = 248$ nm zu sehen, ein zweites bei $\lambda = 313$ nm. Beide Maxima liegen im UV-Bereich und sind den Aromaten zuzuordnen. Damit spiegelte das UV-Vis-Spektrum den vom Auge wahrgenommenen Farbeindruck von cremeweiß wieder.

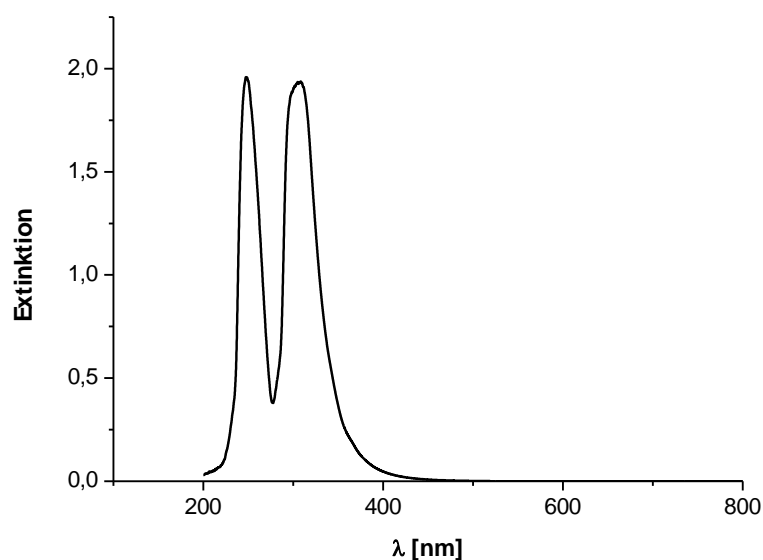


Abb. 5.5.1.1: UV-Vis-Spektrum des aus α,α' -Dibrom-*o*-xylol **66** gewonnenen Polymeren

Um das Fluoreszenzverhalten zu beobachten, wurde auf die Polymerlösung nacheinander Licht mit den Wellenlängen der Absorptionsmaxima eingestrahlt. Selbst nach entsprechender Geräteeinstellung (integration time von 150 ms und 1000 Akkumulationen) konnte nur eine äußerst geringe Fluoreszenzantwort gemessen werden (Abb. 5.5.1.2). Es konnte somit eindeutig bestätigt werden, dass das Polymere für eine Anwendung als emittierendes Material in einem OLED-Device nicht geeignet ist.

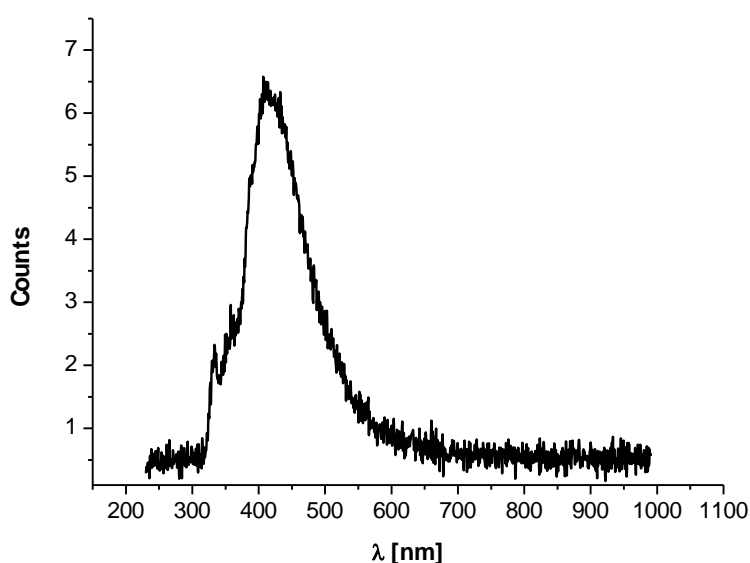


Abb. 5.5.1.2: Fluoreszenzspektrum des aus α,α' -Dibrom-*o*-xylol **66** gewonnenen Polymeren

Bei dem aus 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **77** gewonnenen PoPV **78** war von vorne herein eine deutlich messbare Fluoreszenzanwort erwartet worden. Das PPV wurde in THF gelöst und im UV-Vis-Spektrometer vermessen. Es war auffallend, dass das Polymer im Vergleich zu dem roten EHO-PPV im UV-Bereich stärkere Absorptionen bei den Wellenlängen $\lambda = 244$ nm und $\lambda = 295$ nm zeigt (Abb. 5.5.1.3). Ein drittes Maximum konnte bei $\lambda = 394$ nm detektiert werden. Es ist klar ersichtlich, dass dieses für die grünlich-gelbe Farbe der Substanz verantwortlich ist.

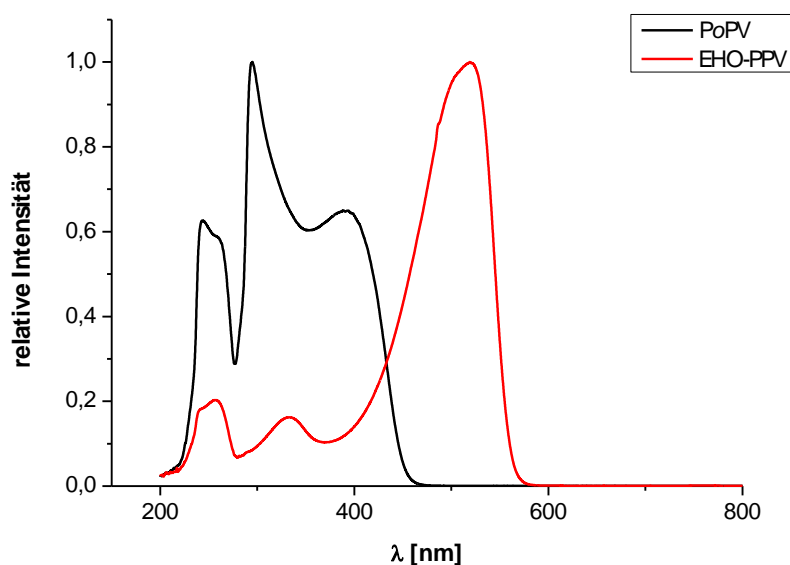


Abb. 5.5.1.3: UV-Vis-Spektrum von PoPV im Vergleich zu EHO-PPV

Wie erwartet, konnte weder durch Einstrahlung von Licht mit einer Wellenlänge von $\lambda = 244$ nm noch von $\lambda = 295$ nm eine Fluoreszenzantwort bewirkt werden. Als jedoch zur Anregung eine Wellenlänge von $\lambda = 394$ nm verwendet wurde, war eine deutliche Fluoreszenz erkennbar (Abb. 5.5.1.4). Die Wellenlänge des Fluoreszenzlichts beträgt $\lambda = 498$ nm. Wenn das Polymer in einer OLED verbaut würde, kann damit für die Elektrolumineszenz die Emissionsfarbe Grün grob veranschlagt werden.

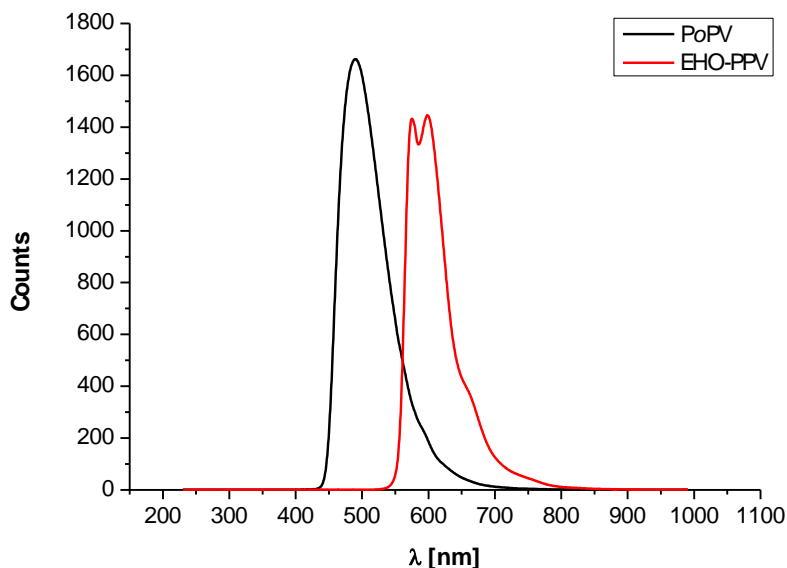


Abb. 5.5.1.4: Fluoreszenzspektrum von PoPV **78** (eingestrahktes Licht $\lambda = 394$ nm). Zum Vergleich ist das EHO-PPV (rot) abgebildet. Es wurde jeweils bei der gleichen Konzentration gemessen. Die Intensitäten sind aus Vergleichbarkeitsgründen nicht normiert.

Im Hinblick auf die zu erwartenden Bauteileigenschaften war es notwendig, die Substanz PoPV **78** bezüglich der Fluoreszenzausbeute einzustufen. Das im roten Bereich emittierende EHO-PPV wird bereits standardmäßig in OLED-Devices verbaut. Daher wurde es als Vergleichsmaterial herangezogen. Es wurde eine Lösung aus EHO-PPV in THF angesetzt und auf die gleiche Konzentration wie das zuerst gemessene PoPV eingestellt. Diese PPV-Lösung wurde mit denselben Spektrometer-Einstellungen wie sie für die Messung von PoPV verwendet worden waren, gemessen (integration time 150 ms, 1000 Akkumulationen). Fluoreszenzspektren werden üblicherweise normiert. Das wurde jedoch im vorliegenden Fall unterlassen, da das Emissionsverhalten beider Substanzen nicht miteinander vergleichbar gewesen wäre. Die Messung führte zu dem Ergebnis, dass sich die Fluoreszenzausbeuten beider Polymerer in der gleichen Größenordnung befanden. Der Wert des PoPVs lag sogar ein wenig höher (Abb. 5.5.1.4). Der Vergleich von EHO-PPV und PoPV **78** zeigt, dass das PoPV **78** in Bezug auf die Fluoreszenzausbeute geeignet ist, um ein OLED-Bauteil anzufertigen.

5.6. OLEDs aus PoPV: Eigenschaften und Performance

Das PoPV **78**, welches durch die Polymerisation von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **77** gewonnen wurde, zeigte in Lösung eine deutliche Fluoreszenzantwort. Die Fluoreszenzausbeute ist mit herkömmlichem EHO-PPV vergleichbar. Deshalb war zu erwarten, dass das Polymere für ein OLED-Bauteil tauglich ist. Das Material wurde daraufhin in Zusammenarbeit mit dem Fachbereich Materialwissenschaft der TU-Darmstadt in OLED-Devices verbaut und die Performance getestet.

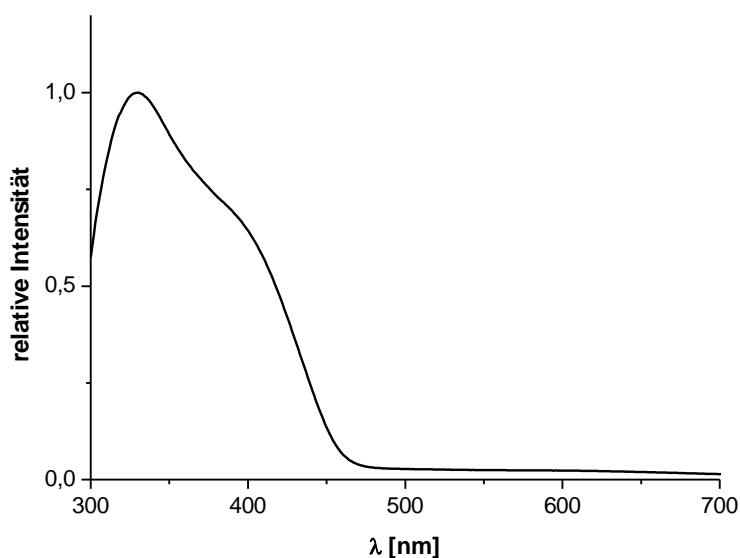


Abb. 5.6.1: Absorptionsspektrum des PoPV im Film

Nachdem das PoPV **78** per Spin-Coating als Schicht auf das Substrat aufgebracht worden war, wurde zunächst die Absorption des Polymerfilmes gemessen. Wie erwartet, war der Absorptionsbereich des Polymers ähnlich wie in der THF-Lösung. Auch hier ist eine für die Grünfärbung verantwortliche Schulter bei ca. $\lambda_{\text{max}} = 400$ nm erkennbar (Abb. 5.6.1). Das Photolumineszenzspektrum des Films zeigte, dass die Wellenlänge des Fluoreszenzlichts im Vergleich zur Lösung bathochrom verschoben ist. Das Maximum lag statt bei 498 nm bei einer Wellenlänge von 506 nm (Abb. 5.6.2). Die Fluoreszenz des PoPVs **78** ist somit auch im Film erwartungsgemäß als grün zu bezeichnen. Für die Farbkoordinaten können schließlich die Werte $x = 0.260$ und $y = 0.427$ ermittelt werden. In der CIE-Normfarbtafel stimmen diese mit einem grünlich-türkis-Farbeindruck überein.

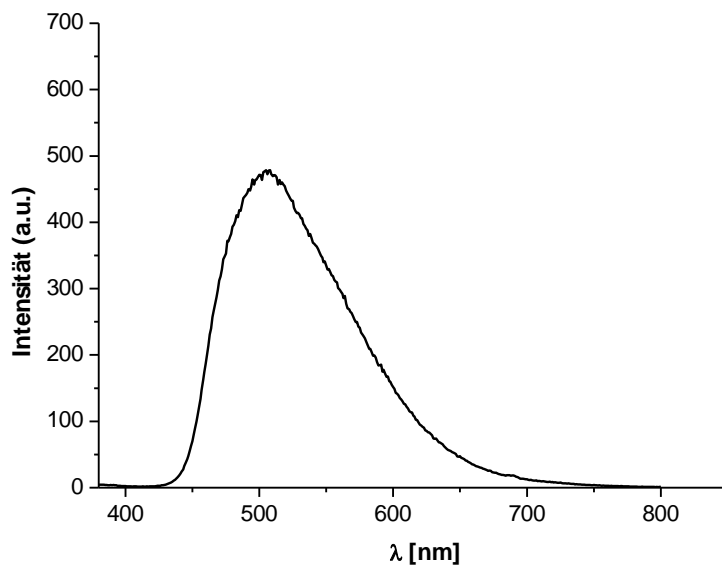


Abb. 5.6.2: Photolumineszenz von PoPV **78**: gemessen im PoPV-Film

Die Einschaltspannung für die aus PoPV hergestellten Dioden lag im Bereich von 20 V, was im Vergleich zu EHO-PPV, wo der Wert ca. 2 V beträgt, sehr hoch ist. Da die Dioden sofort, nachdem sie angeschaltet worden waren, erloschen, konnten keine Elektrolumineszenzspektren gemacht werden. Aus diesem Grund war es auch nicht möglich, von den Bauteilen Lebensdauermessungen anzufertigen. Damit einhergehend erübrigte sich die Ermittlung der maximalen Leuchtdichte. Lediglich mit dem Spotphotometer war es möglich, eine Anfangsleuchtdichte von 0.41 cd/m^2 zu messen. Im Vergleich zu EHO-PPV ist das ein extrem niedriger Wert (Abb. 5.6.3).

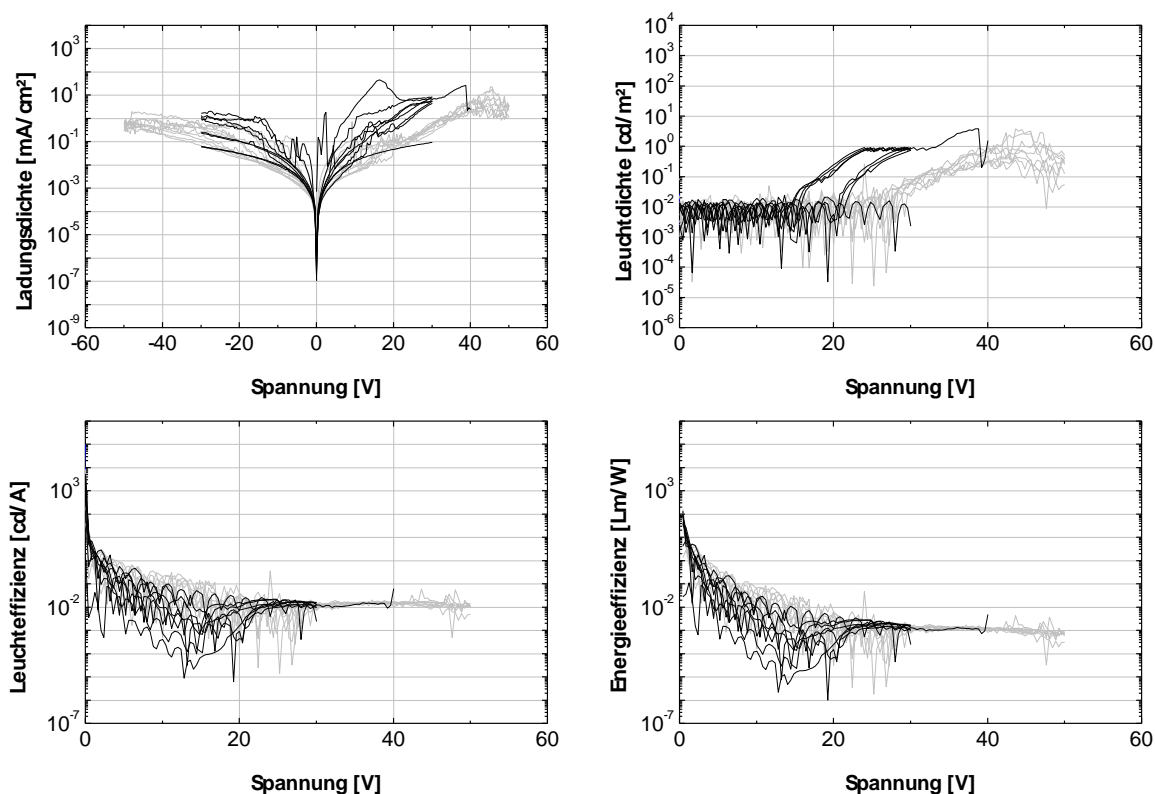
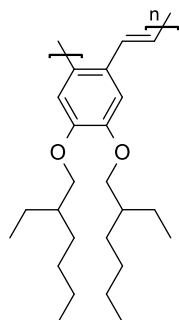


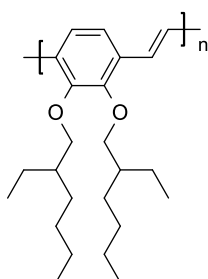
Abb. 5.6.3: Kennlinien des PoPVs **78**, welches als emittierende Schicht in einem Device verbaut wurde.

Im Hinblick auf die Fluoreszenzausbeuten schien das PoPV **78** als polymerer Emmitter bekanntlich zunächst vielversprechend zu sein. Warum es sich wider Erwarten anders verhielt, wird nun erläutert. In der Literatur wird ein als BEH-PPV **81** beschrieben, dessen löslichkeitsvermittelnden Alkoxyketten sich genau wie bei PoPV **78** in *ortho*-Stellung zueinander befinden (Schema 5.6.4).^{110,111} Gemessen im Film absorbiert das BEH-PPV **81** Licht bei einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 443 \text{ nm}$. Im Vergleich zu EHO-PPV, welches die gleichen Alkoxyseitenketten trägt, ist die Absorption stark hypsochrom verschoben. Daraus folgt, dass das konjugierte π -System des BEH-PPVs **81** im Gegensatz zu EHO-PPV verkürzt sein muss. Dies geschieht vermutlich dadurch, dass das Polymerbackbone nicht planar-stäbchenförmig ist. Vielmehr kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass zumindest teilweise eine Verdrehung des Polymerbackbones vorliegt. Mit diesem Wissen im Hintergrund war bereits im Vorfeld vermutet worden, dass bei PoPV **78** eine ähnliche Struktur vorliegt. Trotzdem konnten für das BEH-PPV **81** respektable Elektrolumineszenzen und Leuchtdichten gemessen werden.¹¹⁰ Daraus ist zu schließen, dass die Bauteileigenschaften des PoPVs **78** nicht ausschließlich in einer nicht planaren Struktur des Polymeren begründet sein können. Sie müssen noch auf andere Ursachen zurückzuführen sein. Die NMR-Spektren des PoPVs **78** zeigen zwar, dass es sich um ein relativ defektfreies Material handelt. Jedoch lässt die Bauteil-Performance den Rückschluss zu, dass möglicherweise die Dehalogenierung

nicht komplett abgeschlossen war. Nicht eliminierter Bromwasserstoff hätte nämlich einen erheblichen Einfluss auf die Lebensdauer des Devices. Die genauen Ursachen bleiben an dieser Stelle offen und bedürfen in Zukunft weiterer Untersuchungen.



78



81

Abb. 5.6.4: PoPV **78** und BEH-PPV **81**

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist in drei Hauptteile gegliedert, wobei der erste Teil hauptsächlich der genaueren Aufklärung der mechanistischen Abläufe der photoinitierten GILCH-Polymerisation gewidmet war. Gegenstand des - vergleichsweise kurzen - zweiten Parts war es, mit Hilfe der lichtinduzierten GILCH-Reaktion unlösliche PPVs zu generieren. Im dritten Teil wurde das Polymerisationsverhalten bisher - für die GILCH-Reaktion - unbekannter Monomere beleuchtet.

Zunächst konnte der initiiierende Schritt der photoinduzierten GILCH-Polymerisation abschließend geklärt werden. Durch den Einsatz einer geeigneten Lichtquelle (Glühlampe) und das gezielte Herausfiltern von Wellenlängen wurde herausgefunden, dass Wellenlängen im Bereich von 200 - 400 nm die Photo-GILCH-Reaktion initiieren. Dies entspricht dem Absorptionsbereich des *p*-Chinodimethans.

Mit Hilfe einer 100 W-Glühlampe als Strahlungsquelle konnte die Radikalkonzentration im Reaktionsgemisch auf minimale Werte gedrosselt werden. Dadurch konnte das Ziel, durch die photoinitierte GILCH-Polymerisation auch sehr hochmolekulare PPVs zu gewinnen, schließlich überzeugend erreicht werden. Hierbei wurden Molekulargewichte von bis zu $M_n = 83\,4000$ g/mol erzielt.

Durch die Verwendung der Glühlampe konnte zusätzlich die Anzahl der Defekte reduziert werden. Die entsprechenden PPVs wurden in OLED-Devices verbaut und deren Performances erfolgreich getestet. Ursprünglich war zwar davon ausgegangen worden, dass die Defektreduktion zu einer Lebensdauererhöhung führen würde. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Bauteile mit denen, die mit herkömmlich synthetisiertem EHO-PPV hergestellt werden, hinsichtlich ihrer Qualität vergleichbar waren. Hier gilt es in Zukunft nach den Ursachen zu forschen.

Entsprechende Untersuchungen sicherten, dass die mittleren Molmassen völlig unabhängig von der Bestrahlungszeit sind. Durch die Verwendung nur eines Äquivalents Base konnte photochemisch das Precursorpolymer PPBr hergestellt werden. Aus beiden Beobachtungen konnte zusammengefasst werden, dass bei der Photo-GILCH-Reaktion die Polymerisation zur fertigen PPBr-Kette ein der polymeranalogen Zweiteliminierung vorgeschalteter Prozess ist. Es konnte zudem gezeigt werden, dass die kinetisch gehemmte polymeranaloge Zweiteliminierung von Bromwasserstoff bei tiefen Temperaturen mit sichtbarem Licht mit Wellenlängen um 455 nm beschleunigt werden kann. Die photoinitierte GILCH-Reaktion kann demnach als „zweifach lichtgesteuert“ bezeichnet werden.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, die Zusammenhänge zwischen Bestrahlungsdauer und Ausbeute herauszufinden. Es konnte erfolgreich mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie eine verlässliche Methode zur Ausbeutebestimmung entwickelt werden, was bisher nicht möglich war. Die Studien ergaben, dass es hinsichtlich der Ausbeute effizienter ist, mehrmalig für kurze Zeitintervalle zu bestrahlen. Im Rahmen der kinetischen Untersuchungen war zudem herausgefunden worden, dass die

Photopolymerisation ohne künstliche Bestrahlung bereits durch das Umgebungslicht initiiert wird. Unter Lichtausschluss wird sie hingegen unterbunden. Der wahre Mechanismus der photoinitierten GILCH-Reaktion konnte durch diese Arbeit demnach eindeutig bestimmt werden.

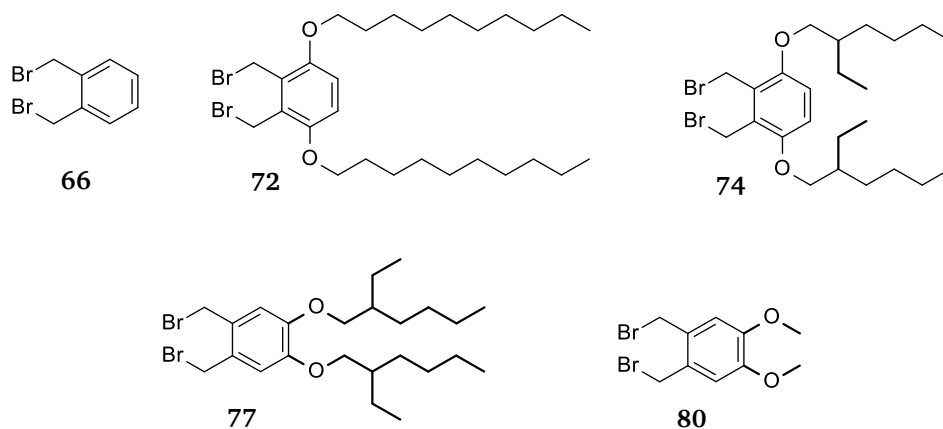
Mit 1,4-Bis(brommethyl)-2-methoxy-5-propoxybenzol **63** konnte ein Monomer gefunden werden, welches photochemisch zu einem unlöslichen PPV polymerisiert werden kann. Dadurch ist die Zielsetzung, unlösliche PPVs durch die Photo-GILCH-Reaktion zugänglich zu machen, erstmals verwirklicht worden. Damit ist die Voraussetzung geschaffen, zukünftig eine Technik zu entwickeln, um Photopolymerisationen in Schichten durchführen zu können.

Der dritte Abschnitt dieser Arbeit beschäftigt sich mit der GILCH-Polymerisation neuartig substituierter Monomere. Dabei stand einerseits das Monomere α,α' -Dibrom-*m*-xylol **64** im Fokus. Es konnte bestätigt werden, dass α,α' -Dibrom-*m*-xylol **64** sich mit Hilfe der GILCH-Reaktion nicht zu Polymeren umsetzen lässt. Andererseits sollte die Polymerisationsfähigkeit von α,α' -Dibrom-*o*-xylol **66** und dessen Derivaten studiert werden. Es gelang, α,α' -Dibrom-*o*-xylol **66** mittels der GILCH-Route zu polymerisieren, was bis dato Literatur-unbekannt war. Es wurde festgestellt, dass die Polymerisationsgrade mit Erhöhung der eingesetzten Monomerkonzentration zunehmen. Das höchste erzielte mittlere Molekulargewicht zeigte gegen Polystyrolkalibration einen Wert von $M_n = 51\,700$ g/mol und laut Lichtstreuung $M_n = 240\,700$ g/mol. Die erhaltenen Polymere sind farblos und fluoreszieren nicht, was auch mit der NMR-spektroskopischen Charakterisierung übereinstimmt: es existiert kein durchgängig konjugiertes π -System, es war somit auch kein PPV entstanden. Ähnliche Ergebnisse wurden durch die GILCH-Polymerisation von 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-didecoxybenzol **72** und 2,3-Bis(brommethyl)-1,4-bis(2-ethylhexoxy)benzol **74** erhalten (Schema 6.1). Beide Monomere ließen sich zu farblosen Oligomeren umsetzen, die ebenfalls nicht fluoreszierten. Im Unterschied zu α,α' -Dibrom-*o*-xylol **66** sind die erzielten Polymerisationsgrade nicht von der eingesetzten Monomerkonzentration abhängig.

Anders verhielt es sich beim Einsatz von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **77** und 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-dimethoxybenzol **80** (Schema 6.1). Die GILCH-Polymerisation dieser Monomere führte zu hochinteressanten gelb-grünen polymeren Materialien. Das aus **77** gewonnene PoPV **78** konnte durch NMR-Spektroskopie unmissverständlich als ein PPV identifiziert werden. Es wurden mittlere Molmassen von $M_n = 55\,400$ g/mol (Polystyrolkalibration) bzw. $M_n = 127\,400$ g/mol (GPC-MALLS) erzielt. Das Polymer, das aus 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-dimethoxybenzol **80** entstanden war, war dagegen nicht charakterisierbar, da es sich unerwartet als völlig unlöslich herausstellte.

Das PoPV **78** fluoresziert im gelb-grünen Bereich. Die Intensität der Fluoreszenz ist mit der von EHO-PPV vergleichbar. Mit 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **77** und 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-dimethoxybenzol **80** ist es somit erstmalig gelungen, mittels der GILCH-Polymerisation ein α,α' -Dibrom-*o*-xylolderivate zu PPVs umzusetzen. Das PoPV **78** konnte schließlich

in einem OLED-Device verbaut und seine Performance erfolgreich getestet werden. Hier gilt es zukünftig, die interessanten Materialien weiter zu untersuchen und zu verbessern.



Schema 6.1: „*ortho*“-Monomere, die für die GILCH-Polymerisation verwendet wurden. **77** und **80** konnten erfolgreich mittels der GILCH-Route zu PPVs umgesetzt werden.

Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die GILCH-Polymerisation aller „*ortho*“-Monomere nicht photochemisch ausgelöst werden kann (Schema 6.1). Die Polymerisation von **77** lässt sich jedoch durch Zugabe von einem Äquivalent TEMPO völlig inhibieren. Das ist ein erster Anhaltspunkt, der auf einen radikalischen Polymerisationsmechanismus schließen lässt. Hier ist ein Ansatz für zukünftige Untersuchungen zu sehen. Diese beinhalten unter anderem die Analyse der Nebenprodukte, wodurch mechanistische Rückschlüsse gezogen werden können. Daneben ist es äußerst vielversprechend, weitere „*ortho*“-Monomere zu synthetisieren und die resultierenden PPVs zu charakterisieren.

7. Experimenteller Teil

7.1. Lösungsmittel und Chemikalien

Die für die Synthesen notwendigen Chemikalien wurden von den Firmen ABCR, Acros, Alfa Aesar, Fisher Scientific und Sigma Aldrich bezogen und jeweils ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Lösungsmittel wurden im entsprechenden Reinheitsgrad von verschiedenen Anbietern erworben. Das DMSO wurde durch mehrmaliges Einfrieren, Evakuieren und Begasen unter Schutzgas (Argon) gesetzt. Ebenso wurde mit dem THF verfahren, das jeweils vor dem Entgasen frisch über Natrium/Benzophenon unter einer Stickstoffatmosphäre absolutiert wurde.

Für die Reaktionen, die unter Inertbedingungen stattfanden, wurde die Schlenktechnik angewendet, als Schutzgas diente dabei Argon (5.0).

Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel THF-D₈, CD₂Cl₂ und CDCl₃ wurden aus der NMR-Abteilung bezogen und stammen von der Firma Deutero (Kastellaun).

7.2. Analytische Charakterisierungsmethoden

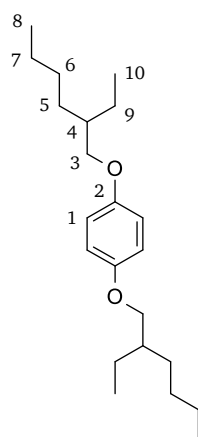
Zur Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie wurden zwei Spektrometer der Firma Bruker verwendet, zum einen das Modell DRX 300 (¹H-NMR bei 300 MHz und ¹³C-NMR bei 75 MHz) und zum anderen das Modell DRX 500 (¹H-NMR bei 500 MHz und ¹³C-NMR bei 125 MHz). Als interner Standard diente Tetramethylsilan.

Die mittleren Molekulargewichte der synthetisierten Oligomere und Polymere wurden mittels GPC bestimmt. Dazu wurde ein Säulensatz (Säule 1: SDV 1000; Säule 2: SDV 10000; Säule 3: SDV 100000) der Firma PSS eingesetzt. Als Lösungsmittel wurde THF mit Toluol als internem Standard verwendet (1 µL Toluol pro 1 mL THF). Die Flussrate des Eluenten betrug 1 mL/min, die Temperatur, bei der die Messungen erfolgten, 25 °C. Kalibriert wurde mit Polystyrolstandards der Firma PSS. Die Detektion erfolgte dabei mit einem Waters UV-Detektor, einem UV-Detektor der Firma Agilent Technologies (Modell 1260 Infinity, VWD VL) einem ECR RI Detektor sowie einem 1260 RID. Zur absoluten Bestimmung der mittleren Molekulargewichte wurde ein Lichtstreuendetektor der Firma PSS, das Modell SLD 7000 (630 nm, 7 Winkel), herangezogen.

Die UV-Vis-Spektren wurden mit einem Tidas II Dioden-Array-Spektrometer der Firma J&M Analytische Mess- und Regeltechnik GmbH aufgenommen. Die fluoreszenz-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten ebenfalls mit einem Spektrometersystem von J&M. Als monochromatische Lichtquelle diente das Modell TIDAS LSM, detektiert wurde hingegen mit einem TIDAS CCD UV/NIR-Detektor.

7.3. Synthesen

7.3.1. Synthese von 1,4-Bis(2-ethylhexoxy)benzol 55

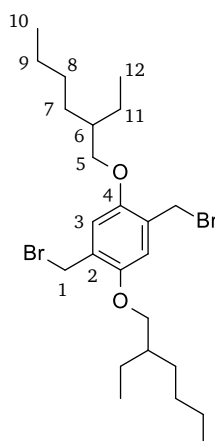


In einem mit Rückflusskühler, Tropftrichter, Septum und Inertgasanschluss versehenen Dreihalskolben werden Hydrochinon **54** (22.0 g, 200 mmol, 1 Äq.) und KOH (100 g, 1783 mmol, 8.9 Äq.) vorgelegt. Der Kolben wird entgast und mit Argon geflutet. Es wird entgastes DMSO (250 mL) zugegeben und 1h bei RT gerührt. Zu der gelben Reaktionsmischung wird 2-Ethylhexylbromid (145 mL, 811 mmol, 4.1 Äq.) innerhalb 1.5 h zugetropft und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird die Mischung auf Eis gegossen und dreimal mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über NaSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird im Hochvakuum bei 120-130 °C destilliert, um Reste von Lösungsmittel und überschüssigem 2-Ethylhexylbromid zu entfernen. Man erhält 61.1 g (91 %) eines gelblichen Öls als Produkt.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ = 0.80-0.87 (12H, H⁸, H¹⁰), 1.19-1.50 (m, 16H, H⁵, H⁶, H⁷, H⁹), 1.56-1.66 (2H, H⁴), 3.70-3.72 (d, 4H, H³), 6.74 (s, 4H, H¹) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ = 11.10 (C¹⁰), 14.08 (C⁸), 23.07 (C⁷), 23.87 (C⁹), 29.10 (C⁶), 30.55 (C⁵), 39.49 (C⁴), 71.24 (C³), 115.38 (C¹), 153.45 (C²) ppm.

7.3.2. Synthese von 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol 50

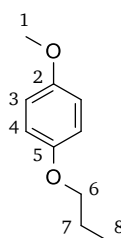


In einem Dreihalskolben, der mit Rückflusskühler, Magnetrührstäbchen, Tropftrichter und Innenthermometer versehen ist, werden 1,4-Bis(2'-ethylhexoxy)benzol **55** (61 g, 183 mmol, 1 Äq.) und Paraformaldehyd (77 g, 2557 mmol, 14 Äq.) in Eisessig (470 mL) suspendiert. Anschließend wird Bromwasserstoff in Eisessig (33 w%) (145 mL, 801 mmol, 4.4 Äq.) innerhalb von 30 min zugetropft. Die Mischung wird 5 h bei 70 °C gerührt und im Anschluss auf RT gekühlt. Der überschüssige Bromwasserstoff wird mit einer wässrigen NaOH-Lsg. neutralisiert und das wachsartige Produkt abgesaugt. Das Rohprodukt wird in einer Mischung aus 300 mL *n*-Hexan und 160 mL CHCl₃ gelöst und sechsmal mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über NaSO₄ getrocknet und filtriert. Durch sukzessives Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer entsteht eine viskose Lösung aus der im Kühlschrank ein Feststoff ausfällt. Das Produkt wird abgesaugt und zur Aufreinigung aus *n*-Hexan umkristallisiert, wodurch 41.6 g (44 %) eines weißen Feststoffes erhalten werden.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 300 K) δ = 0.86-0.94 (12H, H¹⁰, H¹²), 1.23-1.53 (16H, H⁷, H⁸, H⁹, H¹¹), 1.64-1.71 (2H, H⁶), 3.80 (d, 4H, H⁵), 4.45 (4H, H¹), 6.78 (2H, H³) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz, 300 K) δ = 11.3 (C¹²), 14.1 (C¹⁰), 23.1 (C⁹), 24.1 (C¹¹), 28.7 (C⁸), 29.1 (C¹), 30.7 (C⁷), 39.6 (C⁶), 71.0 (C⁵), 114.3 (C³), 127.4 (C²), 150.7 (C⁴) ppm.

7.3.3. 1-Methoxy-4-propoxybenzol 62

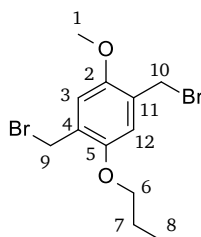


In einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben werden 4-Methoxyphenol **61** (24.8 g, 200 mmol, 1 Äq.) und KOH (45 g, 800 mmol, 4 Äq.) mit entgastem DMSO (300 mL) versetzt und 1 h bei RT gerührt. Anschließend wird innerhalb 45 min entgastes *n*-Brompropan (71.7 mL, 800 mmol, 4 Äq.) zugetropft und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 200 g Eis gegossen und einmal mit 200 mL *n*-Hexan extrahiert. Die Hexanphase wird über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel sowie überschüssiges *n*-Brompropan im Vakuum entfernt. Man erhält 29.2 g (88 %) des Produktes.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K) δ = 0.94 (t, 3H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, H⁸), 1.66-1.73 (m, 2H, H⁷), 3.67 (s, 3H, H¹), 3.78 (t, 2H, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, H⁶), 6.74 (s, 4H, H³, H⁴) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz, 300 K) δ = 10.5 (C⁸), 22.7 (C⁷), 55.7 (C¹), 70.2 (C⁶), 114.7 (C³), 115.3 (C⁴), 153.3 (C⁵), 153.7 (C²) ppm.

7.3.4. 1,4-Bis(brommethyl)-2-methoxy-5-propoxybenzol **63**

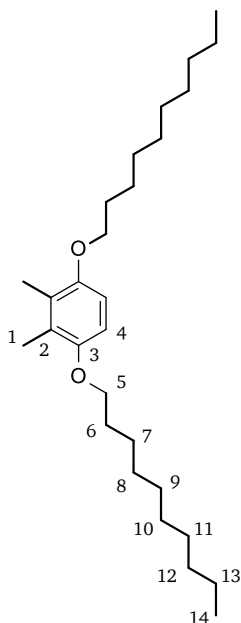


In einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben werden 1-Methoxy-4-propoxybenzol **62** (29.2 g, 176 mmol, 1 Äq.) und Paraformaldehyd (52.8 g, 1760 mmol, 10 Äq.) mit Eisessig (275 mL) versetzt. Das Gemisch wird auf 40° C erwärmt und HBr in Eisessig (33 w%, 122 mL, 704 mmol, 4 Äq.) innerhalb 25 min zugetropft. Es wird auf 70-80 °C erhitzt und über Nacht gerührt. Der Ansatz wird auf 0 °C gekühlt und der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Das Rohprodukt wird in Chloroform gelöst, mehrmals mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur weiteren Reinigung wird der bräunliche Feststoff in *n*-Hexan aufgeschlämmt, filtriert und mit MeOH und *n*-Hexan gewaschen. Zuletzt wird das Produkt in Chloroform gelöst, einmal mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und anschließend mehrmals mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält als Produkt 14.6 g (24 %) eines weißen Feststoffes.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 300 K) δ = 1.00 (t, 3H, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, H⁸), 1.73-1.80 (m, 2H, H⁷), 3.78 (s, 3H, H¹), 3.88 (t, 2H, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, H⁶), 4.44 (s, 2H, CH₂Br), 4.47 (s, 2H, CH₂Br), 6.78 (s, 1H, H_{ar}), 6.79 (s, 1H, H_{ar}) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 125 MHz, 300 K) δ = 10.7 (C^8), 22.7 (C^7), 28.6 (CH_2Br), 28.7 (CH_2Br), 56.3 (C^1), 70.6 (C^6), 113.8 (C^3), 114.8 (C^{12}), 127.4 (C^{11}), 127.6 (C^4), 150.8 (C^5), 151.2 (C^2) ppm.

7.3.5. Synthese von 1,4-Didecoxy-2,3-dimethylbenzol 71

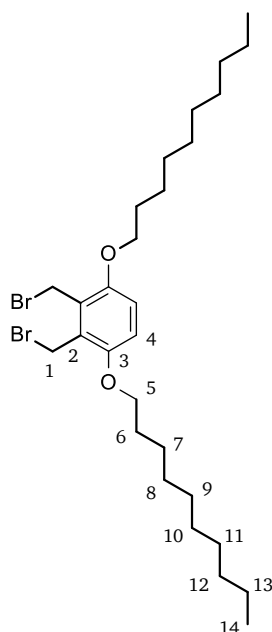


In einem mit Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen Dreihalskolben werden 2,3-Dimethylhydrochinon **70** (2.0g, 14.5 mmol, 1 Äq.) und KOH (7.36 g, 111.7 mmol, 7.7 Äq.) vorgelegt, entgast und mit trockenem, entgastem DMSO (180 mL) versetzt. Das Gemisch wird eine Stunde bei RT gerührt. Zur entstandenen gelben Suspension wird 1-Bromdecan (12.48 g, 56.5mmol, 3.9 Äq.) zugetropft und weitere 21 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf Eis (320 g) gegossen und viermal mit je ca. 160 mL *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über NaSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt enthält überschüssiges 1-Bromdecan und wird ohne weitere Aufreinigung für den nächsten Syntheseschritt eingesetzt. Die Ausbeute des Reinstoffes beträgt 3.3 g (54 %).

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ = 0.9 (t, 6H, H^{14}), 1.31 (m, 24H, H^{12} , H^{11} , H^{10} , H^9 , H^8 , H^7), 1.40-1.53 (m, 4H, H^{13}), 1.70-1.85 (m, 4H, H^6), 2.18 (s, 6H, H^1), 3.89 (t, 4H, H^5), 6.64 (s, 2H, H^4) ppm.

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz, 300 K) δ = 12.1 (C^1), 14.1 (C^{14}), 22.7 (C^{13}), 26.2 (C^7), 29.3 (C^{11}), 29.4 (C^8), 29.6 (C^9), 29.6 (C^{10}), 31.9 (C^{12}), 69.0 (C^5), 109.3 (C^4), 127.0 (C^2), 151.3 (C^3) ppm.

7.3.6. Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-didecoxybenzol 72

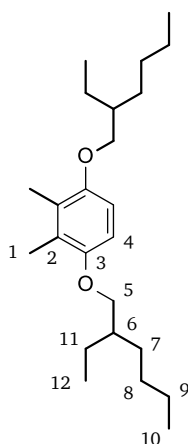


In einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben werden 1,4-Didecoxy-2,3-dimethylbenzol **71** (1.14 g, 3.1 mmol, 1 Äq.) in 8 mL CCl_4 gelöst und NBS (1.19 g, 6.7 mmol, 2.2 Äq.), sowie AIBN (0.01 g, 0.06 mmol, 0.01 Äq.) zugegeben. Die Suspension wird 3 h bei 90°C refluxiert und währenddessen mit einer 100 W-Lampe bestrahlt. Die Reaktionsmischung wird auf RT abgekühlt und filtriert, um das abgeschiedene Succinimid abzutrennen. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und der Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Aus der Lösung fällt im Eisschrank ein hellbrauner Feststoff (0.23 g, 14 %) aus.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, 300 K) δ = 0.91 (t, H^{14}), 1.21-1.43 (m, 24H, H^{12} , H^{11} , H^{10} , H^9 , H^8 , H^7), 1.46-1.56 (m, 4H, H^{13}), 1.78-1.90 (m, 4H, H^6), 3.99 (t, 4H, H^5), 4.78 (s, 4H, H^1), 6.82 (s, 2H, H^4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz, 300 K) δ = 14.1 (C^{14}), 22.7 (C^{13}), 24.2 (C^1), 26.1 (C^7), 29.3 (C^{11}), 29.4 (C^{10}), 29.6 (C^8), 29.6 (C^9), 31.9 (C^{12}), 69.1 (C^5), 113.2 (C^4), 126.5 (C^2), 151.2 (C^3) ppm.

7.3.7. Synthese von 1,4-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-2,3-dimethylbenzol 73

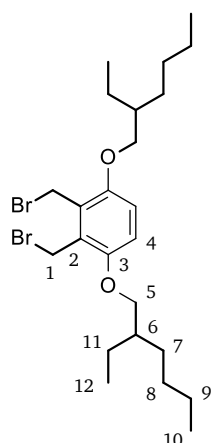


In einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Inertgasanschluss und Tropftrichter werden 2,3-Dimethylhydrochinon **70** (2.08 g, 14.9 mmol) und KOH (6.47 g, 114.7 mmol) vorgelegt und entgast. Es werden 23.5 mL entgastes DMSO zugegeben und eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wird zur grünen Suspension 2-Ethylhexylbromid (10.4 mL, 58.1 mmol) zugetropft und über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis (200 g) gegossen und viermal mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über NaSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Lösungsmittelreste und überschüssiges 2-Ethylhexylbromid werden durch Destillation des Rohproduktes entfernt (100°C, 0.003 mbar). Man erhält 5.1 g (95 %) eines gelblichen Öls.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K) δ = 0.80-0.87(m, 12H, H¹⁰, H¹²), 1.32-1.36 (m, 16H, H⁷, H⁸, H⁹, H¹¹), 1.57-1.67 (m, 2H, H⁶), 2.09 (s, 6H, H¹), 3.68-3.70 (d, 4H, H⁵), 6.54 (s, 2H, H⁴) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K) δ = 11.25 (C¹²), 14.09 (C¹⁰), 23.12 (C¹), 24.16 (C⁹), 25.64 (C⁸), 29.19 (C¹¹), 30.80 (C⁷), 39.78 (C⁶), 71.00 (C⁵), 108.65 (C⁴), 126.87 (C²), 151.35 (C³) ppm.

7.3.8. Synthese von 2,3-Bis(bromomethyl)-1,4-bis(2-ethylhexoxy)benzol **74**

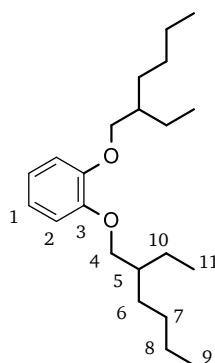


In einem 250 mL Rundkolben wird 1,4-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-2,3-dimethylbenzol **73** (5.13 g, 14.15 mmol, 1 Äq.) in CCl_4 (30 mL) gelöst. Es werden NBS (85.54 g, 31.14 mmol, 2.2 Äq.) und AIBN (23 mg, 0.0142 mmol, 0.01 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionsmischung 3 h refluxiert (90 °C). Es wird mit einer 100 W-Glühlampe ca. 20 min bestrahlt und anschließend auf RT abgekühlt. Die Reaktionsmischung wird filtriert, um überschüssiges NBS und das bei der Reaktion entstandene *N*-Succinimid abzutrennen. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und das Rohprodukt durch eine mit Kieselgel gefüllte Glasfritte gereinigt (*n*-Hexan:Toluol, 1:1). Man erhält 1.2 g (16 %) einer gelblichen, öligen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ = 0.81-0.89 (m, 12H, $\text{H}^{10}, \text{H}^{12}$), 1.21-1.53 (m, 16H, $\text{H}^7, \text{H}^8, \text{H}^9, \text{H}^{11}$), 1.61-1.71 (m, 2H, H^6), 3.77-3.78 (d, 4H, H^5), 4.65 (s, 4H, H^1), 6.71 (s, 2H, H^4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ = 11.28 (C^{12}), 14.12 (C^{10}), 23.08 (C^1), 24.00 (C^9), 24.10 (C^8), 29.17 (C^{11}), 30.71 (C^7), 39.66 (C^6), 70.91 (C^5), 112.67 (C^4), 126.42 (C^2), 151.22 (C^3) ppm.

7.3.9. AAV: 1,2-Di(2-ethylhexyloxy)benzol **76**



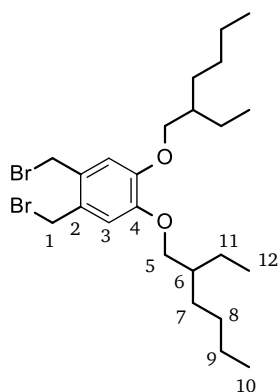
In einem Zweihalskolben wird 1 Äq. des aromatischen Alkohols, 1.25 Äq. K_2CO_3 je OH-Gruppe und eine Spatelspitze Kaliumiodid in DMF gelöst ($c(\text{Alkohol}) = 0.5 \text{ M}$) und zum Rückfluss erhitzt. Nach 1 h werden in der Siedehitze 1.25 Äq. je OH-Gruppe, 2-Ethylhexylbromid zugetropft. Nach Abschluss der Zugabe wird für weitere 12 h refluxiert.

Im Anschluss wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit DCM gewaschen. Das Filtrat wird auf Wasser gegossen und die wässrige Phase mehrfach mit DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mehrfach mit Wasser und einmal mit gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in 500 mL Ethanol aufgenommen, mit 45.56 g (812.19 mmol, 1.1 Äq.) KOH versetzt und für 24 h am Rückfluss erhitzt. Der Ansatz wird fraktioniert destilliert ($p = 4 \times 10^{-2} \text{ mbar}$, $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$). Man erhält für 81.3 g Catechol **75** 221.8 g (89 %) eines farblosen Öls.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) $\delta = 0.91\text{-}0.97$ (m, 12H, H^9, H^{11}), 1.32-1.36 (m, 8H, H^7, H^8), 1.45-1.59 (m, 8H, H^6, H^{10}), 1.73-1.81 (m, 2H, H^5), 3.85-3.90 (m, 4H, H^4), 6.87-6.91 (m, 4H, H^2, H^3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) $\delta = 11.1$ (C^{11}), 14.0 (C^9), 23.1 (C^8), 23.9 (C^{10}), 29.1 (C^7), 30.6 (C^6), 39.6 (C^5), 71.6 (C^4), 113.9 (C^1), 120.8 (C^2), 149.6 (C^3) ppm.

7.3.10. Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **77**

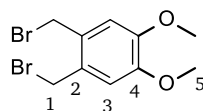


In einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Rundkolben werden 1,2-Bis(2-ethylhexyl)oxybenzol **76** (25.06 g, 74.91 mmol, 1 Äq.) und Paraformaldehyd (4.49 g, 149.82 mmol, 2 Äq.) in 100 mL Essigsäure suspendiert. Es wird Bromwasserstoff (32 mL, 33 w% in AcOH) zugetropft und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung bei 65 $^\circ\text{C}$ ein Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt aus *n*-Hexan umkristallisiert. Man erhält 5.0 g (13 %) eines grau-weißen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ = 0.81-0.87 (m, 12H, H^{10} , H^{12}), 1.21-1.48 (m, 16H, H^7 , H^8 , H^9 , H^{11}), 1.62-1.69 (m, 2H, H^6), 3.78-3.80 (m, 4H, H^5), 4.55 (s, 4H, H^1), 6.77 (s, 2H, H^3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ = 11.3 (C^{12}), 14.2 (C^{10}), 23.4 (C^9), 24.3 (C^{11}), 29.5 (C^8), 31.0 (C^7), 31.4 (C^1), 40.0 (C^6), 72.0 (C^5), 115.9 (C^3), 129.2 (C^2), 150.4 (C^4) ppm.

7.3.11. Synthese von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-dimethoxybenzol 80

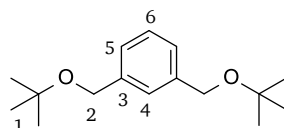


In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Magnetrührstäbchen werden Veratrol **79** (8.5 g, 61.5 mmol, 1 Äq.) und Paraformaldehyd (7.4 g, 246.7 mmol, 4 Äq.) in Essigsäure (80 mL) gelöst. Innerhalb von 2 h wird Bromwasserstoff in Eisessig (33 w%) (42.6 mL, 250 mmol, 4 Äq.) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 20 h bei RT und anschließend 1 h bei 70 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohproduktgemisch wird auf eine Kieselgelschicht aufgebracht und mit einer Mischung aus Cyclohexan/Ethylacetat (1:2) säulenchromatographisch aufgetrennt. Das Lösungsmittelgemisch wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt nochmals aus Ethylacetat umkristallisiert. Es werden 4.2 g (21 %) als Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ = 3.81 (s, 6H, H^5), 4.56 (s, 4H, H^1), 6.77 (s, 2H, H^3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K) δ = 30.6 (C^1), 56.1 (C^5), 113.7 (C^3), 129.1 (C^2), 149.5 (C^4) ppm.

7.3.12. Synthese von 1,3-Bis(*tert*-butoxymethyl)benzol 65



Ein 5-Halskolben (Abb. 7.3.13.2) wird mit Inertgasanschluss, Innenthermometer, Rührfisch und Septen versehen. Mit einer Spritze werden 35 mL entgastes THF in die Apparatur gegeben. Das α,α' -Dibrom-*m*-xylol **64** (0.2 g, 0.758 mmol, 1 Äq.) wird in 2 mL entgastem trockenem THF gelöst und in die Apparatur gespritzt und auf 0 °C gekühlt. In einem Schlenkkolben wird KO^tBu (0.52 g, 4.634 mmol, 6 Äq.) in 3 mL trockenem entgastem THF gelöst und der Monomerlösung zugefügt. Es wird eine Stunde bei 0 °C und über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird am

Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit Chloroform aufgenommen, zweimal mit Wasser gewaschen und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Es wird filtriert und das Chloroform am Rotationsverdampfer entfernt.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ = 1.21 (s, 18H, H^1), 4.36 (s, 4H, H^2), 7.14-7.23 (4H, H^4 , H^5 , H^6) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 300 K) δ = 26.7 (C^1), 63.1 (C^2), 125.1 (C^5), 125.3 (C^4), 127.2 (C^6), 138.8 (C^3) ppm.

7.3.13. AAV: Photopolymerisation

Die Photopolymerisationen werden in einem eigens angefertigten 5-Halskolben durchgeführt (Abb. 7.3.13.2). Dieser wird mit Inertgasanschluss, Innenthermometer, Rührfisch und Septen versehen. Mit einer Spritze wird entgastes THF in die trockene mit Argon geflutete Apparatur gegeben (Volumen siehe Tab. 7.3.13.1). Das Monomer (1 Äq.) wird in einen Schlenkkolben eingewogen, entgast und in entgastem THF gelöst. Die Monomerlösung wird mit einer Spritze in den 5-Halskolben überführt und dieser im Anschluss mit einem Ethanol-Stickstoffbad auf $-100^\circ\text{C} < T < -80^\circ\text{C}$ gekühlt. In einem Schlenkkolben werden 6 Äq. $\text{KO}^t\text{er}t\text{Bu}$ entgast und mit trockenem entgastem THF versetzt. Die Basenlösung wird über einen der Außenhalse der Apparatur mittels einer Spritze vorsichtig so zugegeben, dass die Lösung entlang der Glaswand in den Kolben fließt. Auf diese Weise erfährt die Basenlösung eine Vorkühlung, bevor sie sich mit der Monomerlösung vermischt. Das Gemisch wird 1 h bei $-100^\circ\text{C} < T < -80^\circ\text{C}$ gerührt. Die fertig präparierte *p*-Chinodimethanolösung wird nun im Anschluss bestrahlt.



Abb. 7.3.13.1: Apparatur für die GILCH-Photopolymerisation: die Quecksilbermitteldruckdampflampe steckt in einer Kühlvorrichtung aus Glas. Der Kühler wird mit Aluminiumfolie ummantelt, bis auf eine Aussparung in der Größe der Lampe (rechtes Bild).

Als Strahlungsquelle für die lichtinduzierte Polymerisation wird einerseits eine Mitteldruck-Quecksilberlampe (TQ 150 von Heraeus) verwendet. Die Lampe steckt in einem wassergekühlten Glasmantel und wird in einem Abstand von ca. 30 cm quer über der Apparatur angebracht (Abb. 7.3.13.1, links; vgl. Kapitel 2.6.4). Der Kühlmantel seinerseits ist mit Aluminiumfolie ummantelt und hat eine Aussparung in Größe der Glühbirne (Abb. 7.3.13.1, rechts). Die Aussparung wird mit einer Konstruktion aus Aluminiumfolie verdeckt. Zum Starten und Beenden der Bestrahlung wird die Konstruktion entsprechend entfernt bzw. angebracht. Die Bestrahlungszeiten, -einheiten und -abstände werden nach Bedarf oder Wunsch variiert. Als zweite Lichtquelle findet eine 100 W-Glühbirne (klar) der Firma Osram Verwendung, wobei als Fassung eine Schreibtischlampenhalterung fungiert (Abb. 7.3.13.2). Für die Photopolymerisation wird die Lampenfassung so weit wie möglich an das Kühlbad herangebracht. Die Bestrahlungen werden mit dem Schalter der Lampe gestartet bzw. entsprechend beendet.

Für Photopolymerisationen mit selektiven Wellenlängen wird die 100-W-Glühbirne als Strahlungsquelle verwendet. Vor die Lampenfassung wird eine eigens angefertigte Blende aus Pappe gespannt. In die Blende werden Farbglasfilter angebracht (Abb. 7.3.13.2). Es werden hierzu drei Farbglasfilter der Firma LOT-Oriel verwendet: 400 nm, 455 nm und 550 nm. Die Reaktionsapparatur wird unter Verwendung je eines Farbglasfilters bestrahlt.

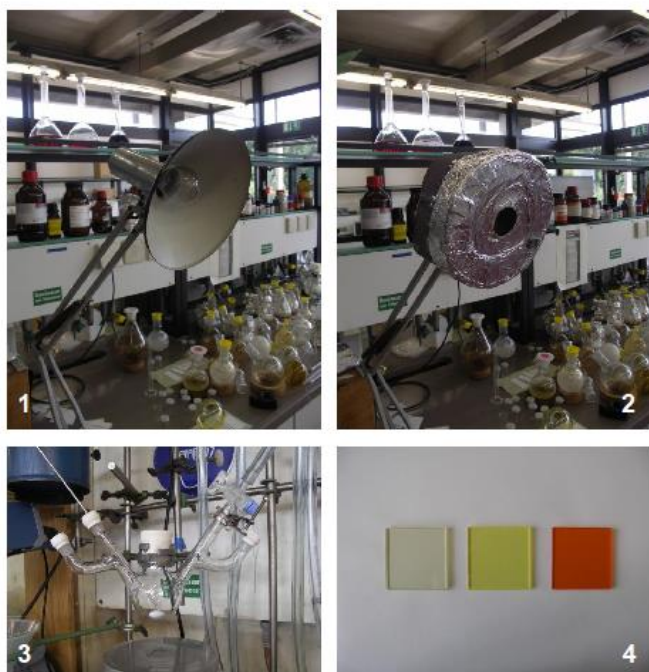


Abb. 7.3.13.2: 100 W-Glühbirne der Firma Osram (Bild 1), Blende aus Pappe mit Aluminiumverkleidung (Bild 2), Apparatur für die GILCH-Photopolymerisation (Bild 3), Farbglasfilter mit verschiedenen Kanten: 400 nm (links), 455 nm (mitte: gelb), 550 nm (rechts: orange-rot) (Bild 4)

Die Einwaagen von Monomer und KO_{tert}Bu werden entsprechend der jeweils erforderlichen Konzentration variiert (Tab. 7.3.13.1). Für die kinetischen Experimente war es notwendig, ein erhöhtes Gesamtvolumen zu verwenden (Tab. 7.3.13.1). Im speziellen Fall der Photopolymerisation von 1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol **50** zum Precursorpolymeren PPBr werden anstelle von 6 Äq. Base nur 1 Äq. zugegeben, alle anderen Reaktionsparameter bleiben erhalten. Die verwendeten Einwaagen, Volumina und Konzentrationen sind in Tab. 7.3.13.1 zusammengefasst.

Tab. 7.3.13.1: Photopolymerisation: verwendete Einwaagen, Volumina und resultierende Konzentrationen

Monomer	Einwaage Monomer	Volumen THF	Einwaage KO _{tert} Bu	Monomer- Konzentration* [mmol/mL]
1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol 50	0.2 g/1 Äq. (in 2 mL THF)	35 mL	0.26 g/6 Äq. (in 3 mL THF)	0.01
1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol 50	0.4 g/1 Äq. (in 2 mL THF)	35 mL	0.52 g/6 Äq. (in 3 mL THF)	0.02
1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol 50	0.6 g/1 Äq. (in 2 mL THF)	55 mL	0.78 g/6 Äq. (in 3 mL THF)	0.02
1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol 50	0.4 g/1 Äq. (in 2 mL THF)	35 mL	86 mg/ 1 Äq. (in 3 mL THF)	0.02
1,4-Bis(brommethyl)-2,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol 50	0.8 g/1 Äq. (in 2 mL THF)	35 mL	100 mg/0.6 Äq. (in 3 mL THF)	0.04
1,4-Bis(brommethyl)-2-methoxy-5-propoxybenzol 63	0.27 g/1 Äq. (in 2 mL THF)	35 mL	0.52 g/6 Äq. (in 3 mL THF)	0.04

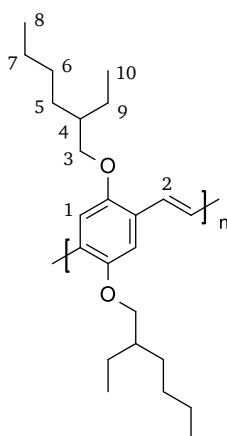
*Die Konzentration des Monomeren bezieht sich auf das gesamte Volumen an THF, das verwendet wurde: das THF zum Lösen des Monomeren und der Base ist inkludiert.

Während einer Photopolymerisation ist darauf zu achten, dass die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über -80 °C ansteigt, gegebenenfalls muss durch Zugabe von Stickstoff das Kühlbad nachgekühlt werden. Nach Beenden der Bestrahlungen, wird die Reaktionsmischung mit einer TEMPO/THF-Lösung gequencht. Dazu wird 1 Äq. TEMPO in Bezug auf das Monomere in 2 mL THF gelöst und bei -100 °C < T < -80 °C zugegeben. Für das Quenchen einer *p*-Chinodimethanolösung, die nicht bestrahlt wird, werden 2 Äq. TEMPO eingesetzt.

Für die kinetischen Experimente, bei welchen nach diskreten Zeitabständen Proben entnommen werden, wird mehr TEMPO/THF-Lösung benötigt, als zuletzt beschrieben. Je nachdem wieviel Monomer eingestzt wurde, muss hier entsprechend eine TEMPO/THF-Lösung angesetzt werden. Zum Entnehmen einer Probe wird etwas TEMPO-Lösung mit einer Spritze aufgezogen. Die Kanüle wird

gewechselt und anschließend aus dem Reaktionsgefäß eine Probe mit der mit TEMPO-Lösung gefüllten Spritze entnommen. Wichtig ist einerseits, dass die Volumina der TEMPO/THF-Lösung und der Probe bekannt sind, da sonst die Ausbeute nicht korrekt ermittelt werden kann. Andererseits ist darauf zu achten, dass die Stoffmenge an TEMPO in der Spritze ausreicht, sodass nicht umgesetztes *p*-Chinodimethan komplett abgefangen werden kann.

Nach Beenden der Photopolymerisation wird die Mischung im ca. fünfachen Volumen an MeOH gefällt. Das PPV wird abgesaugt und bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Das lösliche EHO-PPV wird mittels GPC und NMR charakterisiert.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 300 K) δ = 0.78-0.94 (12H, H^8 , H^{10}), 1.18-1.56 (16H, H^5 , H^6 , H^7 , H^9), 1.78 (2H, H^4), 3.90 (4H, H^3), 7.15 (2H, H^1), 7.48 (2H H^2) ppm.

7.3.14. Polymerisation von α,α' -Dibrom-*o*-xylol 66

Eine 5-Halsapparatur (Abb. 7.3.13.2) wird mit Inertgasanschluss, Innenthermometer, Rührfisch und Septen versehen. Mit einer Spritze werden 35 mL entgastes THF in die Apparatur gegeben. Je nach verwendeter Monomerkonzentration wird die entsprechende Menge an α,α' -Dibrom-*o*-xylol 66 (siehe Tab. 7.3.14.1) in 2 mL entgastem trockenem THF gelöst, in die Apparatur überführt und auf 0 °C gekühlt. In einem Schlenkkolben wird in entsprechender Menge KO*tert*Bu (Tab. 7.3.14.1) in 3 mL trockenem entgastem THF aufgeschlämmt und der Monomerlösung zugefügt. (Bei einer großen Menge an KO*tert*Bu muss aus Viskositätsgründen mehr THF verwendet werden. Statt der zu Beginn vorgelegten 35 mL THF werden hier entsprechend weniger verwendet.) Es wird einige Minuten bei 0 °C und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das so erhaltene Rohprodukt mit DCM aufgenommen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das DCM am Rotationsverdampfer entfernt. In den Fällen, in denen ein Ausfällen des Polymers nicht möglich ist, wird der bräunliche Rückstand ohne weitere Aufreinigung für die analytischen

Untersuchungen verwendet (NMR, GPC). Ansonsten wird das Rohprodukt in sehr wenig THF gelöst und invers durch Zugabe von MeOH gefällt. Das Polymere wird filtriert, getrocknet und analysiert.

Tab. 7.3.14.1: verwendete Konzentrationen für die Polymerisation von α,α' -Dibrom-*o*-xylol **66**

Einwaage α,α' -Dibrom- <i>o</i> -xylol	Einwaage KO _{tert} Bu	Konzentration [mmol/mL]
0.2 g	0.52 g	0.04
0.41 g	1.04 g	0.08
1.62 g	4.13 g	0.32
3.24 g	8.26 g	0.64

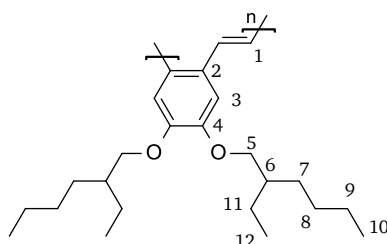
7.3.15. Polymerisation von 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-didecoxybenzol **72**

In einem 5-Halskolben (Abb. 7.3.13.2) der mit Intergasanschluss, Innenthermometer, Rührfisch und Septen versehen ist, werden 35 mL entgastes THF gegeben. Das 1,2-Bis(brommethyl)-3,6-didecoxybenzol **72** (0.22 g, 0.382 mmol, 1 Äq.) wird in 2 mL trockenem entgastem THF gelöst und in die Reaktionsapparatur gespritzt. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt und das in 2 mL trockenem, entgastem THF gelöste KO_{tert}Bu (0.26 g, 2.317 mmol, 6 Äq.) zugegeben. Nach einigen Minuten wird das Eisbad entfernt und die Reaktionsmischung über Nacht bei RT gerührt. Der gesamte Ansatz wird zum Ausfällen in 200 mL MeOH gegeben und über Nacht gerührt. Das gesamte agglomerierte Polymer wird für die Analytik verwendet (NMR, GPC).

7.3.16. Polymerisation von 2,3-Bis(brommethyl)-1,4-bis(2-ethylhexoxy)benzol **74**

Ein 5-Halskolben (Abb. 7.3.13.2) wird mit Inertgasanschluss, Innenthermometer, Rührfisch und Septen versehen. Mit einer Spritze werden 35 mL entgastes THF in die Apparatur gegeben. Das 2,3-Bis(brommethyl)-1,4-bis(2-ethylhexoxy)benzol **74** (0.4 g, 0.770 mmol, 1 Äq.) wird in 2 mL entgastem trockenem THF gelöst und in die Apparatur gespritzt und auf 0 °C gekühlt. In einem Schlenkkolben wird KO_{tert}Bu (0.52 g, 4.634 mmol, 6 Äq.) in 3 mL trockenem entgastem THF gelöst und der Monomerlösung zugefügt. Es wird einige Minuten bei 0 °C und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Die Mischung wird zum Ausfällen in 300 mL MeOH gegeben und einige Tage gerührt bis ein creme-farbener Feststoff agglomeriert. Das gesamte Produkt wird für die Analytik verwendet (NMR, GPC).

7.3.17. Polymerisation von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol 77

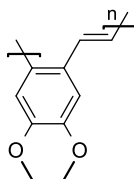


Ein 5-Halskolben (Abb. 7.3.13.2) wird mit Inertgasanschluss, Innenthermometer, Rührfisch und Septen versehen. Mit einer Spritze werden 35 mL entgastes THF in die Apparatur gegeben. Das 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-bis(2-ethylhexoxy)benzol (0.4 g, 0.770 mmol, 1 Äq.) wird in 2 mL entgastem trockenem THF gelöst und in die Apparatur gespritzt und auf 0 °C gekühlt. In einem Schlenkkolben wird KO_{tert}Bu (0.52 g, 4.634 mmol, 6 Äq.) in 3 mL trockenem entgastem THF gelöst und der Monomerlösung zugefügt. Es wird einige Minuten bei 0 °C und anschließend über Nacht bei RT gerührt. Die gelbe Polymerlösung wird in 200 mL MeOH gefällt und solange gerührt bis das Polymer agglomeriert. Nach dem Trocknen werden 0.1 g (36 %) eines grünlich gelben PPVs erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 300 K) δ = 0.67-0.89 (m, 12H H¹⁰, H¹²), 1.18-1.62 (m, 19H, H⁶, H⁷, H⁸, H⁹, H¹¹), 3.77 (d, 4H, H⁵), 6.97 (s, 2H, H³), 7.19 (s, 2H, H¹) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CD₂Cl₂, 300 K) δ = 11.4 (C¹²), 14.2 (C¹⁰), 23.4 (C⁹), 24.3 (C¹¹), 29.5 (C⁸), 31.0 (C⁷), 40.1 (C⁶), 72.0 (C⁵), 111.6 (C³), 127.3 (C²), 129.7 (C¹), 150.0 (C⁴) ppm.

7.3.18. Polymerisation von 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-dimethoxybenzol 80



Ein 5-Halskolben (Abb. 7.3.13.2) wird mit Inertgasanschluss, Innenthermometer, Rührfisch und Septen versehen. Mit einer Spritze werden 35 mL entgastes THF in die Apparatur gegeben. Das 1,2-Bis(brommethyl)-4,5-dimethoxybenzol **80** (0.25 g, 0.77 mmol, 1 Äq.) wird in 2 mL entgastem trockenem THF gelöst, in die Apparatur gespritzt und auf 0 °C gekühlt. In einem Schlenkkolben wird KO_{tert}Bu (0.52 g, 4.63 mmol, 6 Äq.) in 3 mL trockenem entgastem THF gelöst und der Monomerlösung zugefügt. Es wird einige Minuten bei 0 °C und anschließend über Nacht bei RT

gerührt. Die Polymerlösung wird in 300 mL MeOH gefällt. Nach dem Trocknen werden 15 mg (12 %) eines grünlich gelben unlöslichen Feststoffes erhalten.

8. Abkürzungsverzeichnis

A	Ausbeute
Abb.	Abbildung
AcOH	Essigsäure
ADMET	acyclic diene methatesis
Äq.	Äquivalent
AIBN	Azo-bis-isobutyronitril
BEH-PPV	Poly[bis-2,3-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylenvinylen]
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
ca.	circa
CCl ₄	Tetrachlorkohlenstoff
CIE	CIE-Normfarbsystem (Commission internationale de l'éclairage)
δ	chemische Verschiebung (Angabe in ppm)
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Extinktion
EHO-PPV	Poly[bis-2,5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylenvinylen]
Gl.	Gleichung
GPC	Gelpermeationschromatographie
HOMO	highest occupied molecular orbital
<i>in situ</i>	lateinisch: im Prozess
IR	Infra-Rot
ITO	Indium-Zinnoxid (indium tin oxide)
KO _{tert} Bu	Kalium _{tert} butanolat
LCD	liquid crystal display
Lsg.	Lösung
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
m	Multipllett
MALLS	multi angle laser light scattering
mbar	Millibar
MeOH	Methanol
MHz	Mega-Hertz
M _n	zahlenmittleres Molekulargewicht

M _w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMR	nuclear magnetic resonance
OLED	organic light emitting diode
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxyphenylen)
PPBr	Precursorpolymer zum PPV
ppm	parts per million
PoPV	Poly- <i>o</i> -phenylenvinylen
PPV	Poly- <i>p</i> -phenylenvinylen
PPX	Precursorpolymer von PPV
PSS	Poly(4-styrolsulfonat)
ROMP	ring opening metathesis polymerization
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SL	single layer
t	Triplett
Tab.	Tabelle
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
THF	Tetrahydrofuran
UV-Vis	Ultraviolett-Visible (Spektralbereich)

9. Literaturverzeichnis

- [1] Deussen, M.; Bassler, H. *Chem Unserer Zeit* **1997**, 31, 76.
- [2] Pope, M.; Magnante, P.; Kallmann, H. P. *J Chem Phys* **1963**, 38, 2042.
- [3] Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Appl Phys Lett* **1987**, 51, 913.
- [4] Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; Macdiarmid, A. G. *Phys Rev Lett* **1977**, 39, 1098.
- [5] Chiang, C. K.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Macdiarmid, A. G. *J Chem Phys* **1978**, 69, 5098.
- [6] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, 347, 539.
- [7] Mitschke, U.; Bauerle, P. *J Mater Chem* **2000**, 10, 1471.
- [8] Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Dos Santos, D. A.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, 397, 121.
- [9] Carter, J. C.; Grizzi, I.; Heeks, S. K.; Lacey, D. J.; Latham, S. G.; May, P. G.; delosPanos, O. R.; Pichler, K.; Towns, C. R.; Wittmann, H. F. *Appl Phys Lett* **1997**, 71, 34.
- [10] Carter, S. A.; Angelopoulos, M.; Karg, S.; Brock, P. J.; Scott, J. C. *Appl Phys Lett* **1997**, 70, 2067.
- [11] Kirchmeyer, S.; Reuter, K. *J Mater Chem* **2005**, 15, 2077.
- [12] Grimsdale, A. C.; Chan, K. L.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chem Rev* **2009**, 109, 897.
- [13] Bao, Z. N. *Adv Mater* **2000**, 12, 227.
- [14] Gustafsson, G.; Cao, Y.; Treacy, G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J. *Nature* **1992**, 357, 477.
- [15] Braun, D.; Heeger, A. J. *Appl Phys Lett* **1991**, 58, 1982.
- [16] Bredas, J. L.; Heeger, A. J. *Chem Phys Lett* **1994**, 217, 507.
- [17] Grem, G.; Leditzky, G.; Ullrich, B.; Leising, G. *Adv Mater* **1992**, 4, 36.
- [18] Leising, G.; Tasch, S.; Brandstatter, C.; Graupner, W.; Hampel, S.; List, E. J. W.; Meghdadi, F.; Zenz, C.; Schlichting, P.; Rohr, U.; Geerts, Y.; Scherf, U.; Mullen, K. *Synthetic Met* **1997**, 91, 41.
- [19] Miyashita, K.; Kaneko, M. *Synthetic Met* **1995**, 68, 161.
- [20] Leclerc, M. *J Polym Sci Pol Chem* **2001**, 39, 2867.
- [21] Neher, D. *Macromol Rapid Comm* **2001**, 22, 1366.
- [22] Scherf, U.; List, E. J. W. *Adv Mater* **2002**, 14, 477.
- [23] Granstrom, M. *Polym Advan Technol* **1997**, 8, 424.
- [24] Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F.; Meng, H.; Wudl, F. *Adv Mater* **2005**, 17, 2281.
- [25] Woo, H. S.; Graham, S. C.; Halliday, D. A.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B. *Phys Rev B* **1992**, 46, 7379.
- [26] Gan, L. H.; Wang, Y. M.; Xu, Y.; Goh, N. K.; Gan, Y. Y. *Macromolecules* **2001**, 34, 6117.
- [27] Chu, H. Y.; Hwang, D. H.; Do, L. M.; Chang, J. H.; Shim, H. K.; Holmes, A. B.; Zyung, T. Y. *Synthetic Met* **1999**, 101, 216.
- [28] Greenham, N. C.; Moratti, S. C.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. *Nature* **1993**, 365, 628.
- [29] Heitz, W. *Pure Appl Chem* **1995**, 67, 1951.
- [30] Katayama, H.; Nagao, M.; Nishimura, T.; Matsui, Y.; Umeda, K.; Akamatsu, K.; Tsuruoka, T.; Nawafune, H.; Ozawa, F. *J Am Chem Soc* **2005**, 127, 4350.
- [31] Katayama, H.; Nagao, M.; Nishimura, T.; Matsui, Y.; Fukuse, Y.; Wakioka, M.; Ozawa, F. *Macromolecules* **2006**, 39, 2039.
- [32] Heitz, W.; Brugging, W.; Freund, L.; Gailberger, M.; Greiner, A.; Jung, H.; Kampschulte, U.; Niessner, N.; Osan, F.; Schmidt, H. W.; Wicker, M. *Makromol Chem* **1988**, 189, 119.
- [33] Bao, Z. N.; Chen, Y. M.; Cai, R. B.; Yu, L. P. *Macromolecules* **1993**, 26, 5281.

- [34] Greiner, A.; Heitz, W. *Makromol Chem-Rapid* **1988**, *9*, 581.
- [35] Martelock, H.; Greiner, A.; Heitz, W. *Makromol Chem* **1991**, *192*, 967.
- [36] Klingelhofer, S.; Schellenberg, C.; Pommerehne, J.; Bassler, H.; Greiner, A.; Heitz, W. *Macromol Chem Physic* **1997**, *198*, 1511.
- [37] Babudri, F.; Cardone, A.; Chiavarone, L.; Ciccarella, G.; Farinola, G. M.; Naso, F.; Scamarcio, G. *Chem Commun* **2001**, 1940.
- [38] Rehahn, M.; Schluter, A. D. *Makromol Chem-Rapid* **1990**, *11*, 375.
- [39] Cooke, A. W.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1404.
- [40] Thorn-Csanyi, E.; Kraxner, P.; Strachota, A. *Macromol Rapid Comm* **1998**, *19*, 223.
- [41] Oakley, G. W.; Wagener, K. B. *Macromol Chem Physic* **2005**, *206*, 15.
- [42] Weychardt, H.; Plenio, H. *Organometallics* **2008**, *27*, 1479.
- [43] McDonald, R. N.; Campbell, T. W. *J Am Chem Soc* **1960**, *82*, 4669.
- [44] Yang, Z.; Hu, B.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6151.
- [45] Pfeiffer, S.; Horhold, H. H. *Macromol Chem Physic* **1999**, *200*, 1870.
- [46] Laughlin, B. J.; Smith, R. C. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3744.
- [47] Pu, Y. J.; Soma, M.; Kido, J.; Nishide, H. *Chem Mater* **2001**, *13*, 3817.
- [48] Wagner, P.; Aubert, P. H.; Lutsen, L.; Vanderzande, D. *Electrochem Commun* **2002**, *4*, 912.
- [49] Chen, S. A.; Chang, E. C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4899.
- [50] Staring, E. G. J.; Demandt, R. C. J. E.; Braun, D.; Rikken, G. L. J.; Kessener, Y. A. R. R.; Venhuizen, A. H. J.; Vanknippenberg, M. M. F.; Bouwmans, M. *Synthetic Met* **1995**, *71*, 2179.
- [51] Yu, C. Y.; Turner, M. L. *Angew Chem Int Edit* **2006**, *45*, 7797.
- [52] Miao, Y. J.; Bazan, G. C. *J Am Chem Soc* **1994**, *116*, 9379.
- [53] Conticello, V. P.; Gin, D. L.; Grubbs, R. H. *J Am Chem Soc* **1992**, *114*, 9708.
- [54] Wessling, R. A. *J Polym Sci Pol Sym* **1985**, 55.
- [55] Kiebooms, R.; Zojer, E.; Markart, P.; Resel, R.; De Schepper, L.; Vanderzande, D.; Gelan, J.; Stals, L.; Tasch, S.; Leising, G. *Synthetic Met* **1999**, *102*, 997.
- [56] Denton, F. R.; Lahti, P. M.; Karasz, F. E. *J Polym Sci Pol Chem* **1992**, *30*, 2223.
- [57] Burn, P. L.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Halliday, D. A.; Holmes, A. B.; Jackson, R. W.; Kraft, A. *J Chem Soc Perk T 1* **1992**, 3225.
- [58] Gowri, R.; Mandal, D.; Shivkumar, B.; Ramakrishnan, S. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1819.
- [59] Louwet, F.; Vanderzande, D.; Gelan, J. *Synthetic Met* **1995**, *69*, 509.
- [60] Louwet, F.; Vanderzande, D.; Gelan, J.; Mullens, J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1330.
- [61] Kesters, E.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Gelan, J.; Nguyen, T. P.; Molinie, P. *Thin Solid Films* **2002**, *403*, 120.
- [62] Kesters, E.; de Kok, M. M.; Carleer, R. A. A.; Czech, J. H. P. B.; Adriaensens, P. J.; Gelan, J. M.; Vanderzande, D. *J. Polymer* **2002**, *43*, 5749.
- [63] Kesters, E.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Gelan, J. *Synthetic Met* **2001**, *119*, 311.
- [64] Claes, L.; Francois, J. P.; Deleuze, M. S. *J Am Chem Soc* **2003**, *125*, 7129.
- [65] Issaris, A.; Vanderzande, D.; Adriaensens, P.; Gelan, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 4426.
- [66] Son, S.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J.; Galvin, M. E. *Science* **1995**, *269*, 376.
- [67] Vandenberg, J.; Dergent, J.; Conings, B.; Krishna, T. V. V. G.; Maes, W.; Cleij, T. J.; Lutsen, L.; Manca, J.; Vanderzande, D. J. M. *Eur Polym J* **2011**, *47*, 1827.
- [68] Kesters, E.; Gillissen, S.; Motmans, F.; Lutsen, L.; Vanderzande, D. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7902.
- [69] Lo, S. C.; Palsson, L. O.; Kilitziraki, M.; Burn, P. L.; Samuel, I. D. W. *J Mater Chem* **2001**, *11*, 2228.
- [70] Padmanaban, G.; Ramakrishnan, S. *Synthetic Met* **2001**, *119*, 533.
- [71] Ahn, T.; Ko, S. W.; Lee, J.; Shim, H. K. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3495.
- [72] Hsieh, B. R.; Wan, W. C.; Yu, Y.; Gao, Y. L.; Goodwin, T. E.; Gonzalez, S. A.; Feld, W. A. *Macromolecules* **1998**, *31*, 631.
- [73] Wan, W. C.; Antoniadis, H.; Choong, V. E.; Razafitrimo, H.; Gao, Y.; Feld, W. A.; Hsieh, B. R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6567.

- [74] Hsieh, B. R.; Antoniadis, H.; Bland, D. C.; Feld, W. A. *Adv Mater* **1995**, 7, 36.
- [75] Roex, H.; Adriaenssens, P.; Vanderzande, D.; Gelan, J. *Macromolecules* **2003**, 36, 5613.
- [76] Gilch, H. G.; Wheelwri, W. *J Polym Sci A1* **1966**, 4, 1337.
- [77] Peng, Z. H.; Zhang, J. H.; Xu, B. B. *Macromolecules* **1999**, 32, 5162.
- [78] Nguyen, T. Q.; Martini, I. B.; Liu, J.; Schwartz, B. J. *J Phys Chem B* **2000**, 104, 237.
- [79] Lee, Y. Z.; Chen, X. W.; Chen, S. A.; Wei, P. K.; Fann, W. S. *J Am Chem Soc* **2001**, 123, 2296.
- [80] Gong, X.; Robinson, M. R.; Ostrowski, J. C.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv Mater* **2002**, 14, 581.
- [81] Wiesecke, J.; Rehahn, M. *Angew Chem Int Edit* **2003**, 42, 567.
- [82] Trad, H.; Majdoub, M.; Davenas, J. *Mat Sci Eng C-Bio S* **2006**, 26, 334.
- [83] Schwahn, T.; Wiesecke, J.; Immel, S.; Rehahn, M. *Macromolecules* **2007**, 40, 8842.
- [84] Schwalm, T.; Rehahn, M. *Macromolecules* **2007**, 40, 3921.
- [85] Wiesecke, J.; Rehahn, M. *Macromol Rapid Comm* **2007**, 28, 78.
- [86] Wiesecke, J.; Rehahn, M. *Macromol Rapid Comm* **2007**, 28, 188.
- [87] Schwalm, T.; Rehahn, M. *Macromol Rapid Comm* **2008**, 29, 207.
- [88] Schwalm, T.; Rehahn, M. *Macromol Rapid Comm* **2008**, 29, 33.
- [89] Fleissner, A.; Stegmaier, K.; Melzer, C.; von Seggern, H.; Schwalm, T.; Rehahn, M. *Chem Mater* **2009**, 21, 4288.
- [90] Schwalm, T.; Wiesecke, J.; Immel, S.; Rehahn, M. *Macromol Rapid Comm* **2009**, 30, 1295.
- [91] Vandenbergh, J.; Van Severen, I.; Lutsen, L.; Adriaenssens, P.; Bolink, H. J.; Cleij, T. J.; Vanderzande, D. *Polym Chem-Uk* **2011**, 2, 1279.
- [92] Cumpston, B. H.; Parker, I. D.; Jensen, K. F. *J Appl Phys* **1997**, 81, 3716.
- [93] Cumpston, B. H.; Jensen, K. F. *J Appl Polym Sci* **1998**, 69, 2451.
- [94] Silvestre, G. C. M.; Johnson, M. T.; Giraldo, A.; Shannon, J. M. *Appl Phys Lett* **2001**, 78, 1619.
- [95] Berntsen, A.; Croonen, Y.; Liedenbaum, C.; Schoo, H.; Visser, R. J.; Vleggaar, J.; van de Weijer, P. *Opt Mater* **1998**, 9, 125.
- [96] Hsieh, B. R.; Yu, Y.; VanLaeken, A. C.; Lee, H. *Macromolecules* **1997**, 30, 8094.
- [97] Hontis, L.; Van der Borcht, M.; Vanderzande, D.; Gelan, J. *Polymer* **1999**, 40, 6615.
- [98] Neef, C. J.; Ferraris, J. P. *Macromolecules* **2000**, 33, 2311.
- [99] Hontis, L.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Gelan, J. *Synthetic Met* **2001**, 119, 135.
- [100] Hontis, L.; Vrindts, V.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Gelan, J. *Polymer* **2001**, 42, 5793.
- [101] Schwalm, T., Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2008**.
- [102] Nickel, S., Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [103] Vollmert, B. *Polymer Chemistry*; Springer-Verlag, 1973.
- [104] Chino, K.; Takata, T.; Endo, T. *Macromol Rapid Comm* **1996**, 17, 339.
- [105] Chino, K.; Takata, T.; Endo, T. *Macromolecules* **1997**, 30, 6715.
- [106] Chino, K.; Takata, T.; Endo, T. *J Polym Sci Pol Chem* **1999**, 37, 1555.
- [107] Kanbe, M.; Okawara, M. *J Polym Sci A1* **1968**, 6, 1058.
- [108] Liao, L.; Pang, Y.; Ding, L. M.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **2001**, 34, 7300.
- [109] Liao, L.; Pang, Y.; Ding, L. M.; Karasz, F. E. *Macromolecules* **2001**, 34, 6756.
- [110] Martin, R. E.; Geneste, F.; Chuah, B. S.; Fischmeister, C.; Ma, Y. G.; Holmes, A. B.; Riehn, R.; Cacialli, F.; Friend, R. H. *Synthetic Met* **2001**, 122, 1.
- [111] Martin, R. E.; Geneste, F.; Riehn, R.; Chuah, B. S.; Cacialli, F.; Holmes, A. B.; Friend, R. H. *Synthetic Met* **2001**, 119, 43.